

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Gabrijela Radić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišni preddiplomski studij

Gabrijela Radić

UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA REDUKCIJU GRAFEN OKSIDA
FENOLNIM SPOJEVIMA IZ VEGETACIJSKE VODE MASLINE
ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

prof. dr. sc. Emi Govorčin-Bajsić

dr. sc. Zana Hajdari Grečić

.

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem svojoj mentorici, dr. sc. Marijani Kraljić Roković na odabiru teme, susretljivosti, uloženom trudu i vremenu, prenesenom znanju i savjetima koji su pomogli u izradi ovog rada.

Zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su mi bili podrška tijekom cijelog školovanja, a posebno tijekom izrade ovog rada.

SAŽETAK

Cilj ovog rada bila je priprema grafena redukcijom grafenova oksida fenolnim spojevima iz vegetacijske vode masline kod različitih pH vrijednosti. Provedena je redukcija grafenova oksida (GO) u grafen (rGO) pri pH vrijednostima 7 i 10 na 80°C korištenjem otopine ekstrakta lista masline (ELM) i vegetacijske vode masline (OMW). Vrijeme redukcije u sva tri slučaja iznosilo je pet sati, a dobiveni su produkti rGO(ELM, pH=7), rGO(ELM, pH=10) i rGO(OMW, pH=10). Tijek redukcije praćen je UV/Vis spektrofotometrijom pa je tako dobiveno da apsorbancija u početku raste, što se može objasniti formiranjem rGO čestica koje reflektiraju zračenje. Apsorbancija potom pada, što se može objasniti smanjenjem koncentracije GO, što je ujedno dokaz nastanka rGO.

Dobiveni produkti okarakterizirani su metodama cikličke voltametrije, UV/Vis spektrofotometrije i mjerenjem električne provodnosti metodom četiri točke. Cikličkom voltametrijom ispitana su tri različita uzorka rGO. Pri tome je kao strujni kolektor korištena elektroda od staklastog ugljika (GC). Uzorak rGO(ELM, pH=10) pokazuje najbolje kapacitivno ponašanje, dok je najlošije kapacitivno ponašanje dobiveno kod rGO(ELM, pH=7) uzorka. Nakon redukcije u uzorku rGO(OMW, pH=10) zaostali su polifenolni spojevi, a kao posljedica toga došlo je do formiranja anodnih i katodnih strujnih vrhova u cikličkom voltamogramu. Najveća vrijednosti specifičnog kapaciteta od 25,11 F g⁻¹ zabilježena je kod rGO(OMW, pH=10) uzorka. Specifični kapaciteti povećavaju se smanjenjem mase uzorka koji je nanesen na elektrodu. Usporedbom kapaciteta dobivenih ispitivanjem uzoraka rGO(ELM, pH=10) i rGO(ELM, pH=7) utvrđeno je da se redukcijom pri višem pH dobivaju materijali većih specifičnih kapaciteta.

Električna provodnost uzoraka mjerena je metodom četiri točke. Najveća električna provodnost izmjerena je uzorku rGO(OMW, pH=10) i iznosi 15,401 S cm⁻¹ dok je najmanja vrijednost izmjerena za uzorku rGO(ELM, pH=7) i iznosi 1,206 S cm⁻¹.

Ključne riječi: fenolni spojevi, grafen, kapacitivna svojstva, UV/Vis spektrofotometrija, ciklička voltametrija

ABSTRACT

The main goal of this research was the preparation of graphene by means of chemical reduction with phenolic compounds present in olive vegetation water at various pH values. The reduction of GO has been carried out at pH 7 and 10 and temperature of 80°C using olive leaf extract (ELM) solution and olive mill wastewater (OMW). The duration of the experiment, in all three cases, was five hours, resulting in rGO(ELM, pH=7), rGO(ELM, pH=10) and rGO(OMW, pH=10) products. The course of the reduction was monitored using UV/Vis spectrophotometry where it was discovered that in the beginning of the reduction process absorbance increases, which can be explained by the formation of rGO particles that reflect radiation. After that, the absorbance decreases, which could be explained by the decrease in GO concentration, which is also proof that rGO was formed.

The obtained products were characterized using cyclic voltametry, UV/Vis spectrophotometry, and *four point probe* method. Three different samples of rGO have been examined by cyclic voltametry during which a glassy carbon (GC) electrode was used as a current collector. rGO(ELM, pH=10) sample has shown the best capacitive properties, while the poorest have been noticed for rGO(ELM, pH=7) sample. Some residual polyphenolic compounds have been noticed in rGO(OMW, pH=10) sample, as a result, anodic and cathodic current peaks were formed in the cyclic voltammogram. The highest specific capacitance, 25,11 F g⁻¹, has been registered for rGO(OMW, pH=10) sample. Lowering the mass of samples deposited on the electrode causes an increase in specific capacitance values. By comparing capacitance of rGO(ELM, pH=10) and rGO(ELM, pH=7) samples it has been found that materials obtained by reduction at a higher pH value have better specific capacitance values.

Electrical conductivity was measured using *four point probe* method. The highest electrical conductivity value has been obtained for rGO(OMW, pH=10) sample and amounts to 15,401 S cm⁻¹ while rGO(ELM, pH=7) sample had the lowest specific capacitance of 1,206 S cm⁻¹.

Key words: phenolic compounds, graphene, capacitive properties, cyclic voltametry, UV/Vis spectrophotometry

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. GRAFEN I GRAFENOV OKSID	3
2.1.1. Struktura i svojstva grafena	3
2.1.2. Od grafita do grafena.....	3
2.1.3. Dobivanje grafena	5
2.2. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA.....	6
2.3. PRIMJENA GRAFENA.....	7
2.3.1. Grafen u uređajima za pohranu energije.....	8
2.3.2. Senzori.....	9
2.4. POLIFENOLI I ANTIOKSIDANSI U MASLINOVOM ULJU	9
2.5. METODE KARAKTERIZACIJE	11
2.5.1. Ciklička voltometrija	11
2.5.2. UV/Vis spektrofotometrija	15
2.5.3. Mjerenje vodljivosti metodom četiri točke.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. KEMIČALIJE.....	18
3.2. PRIPRAVA GRAFENOVA OKSIDA	18
3.3. KEMIJSKA REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA	19
3.3.1. Redukcija amonijakom pri pH 10.....	20
3.3.2. Redukcija ekstraktom lista masline (ELM) pri pH 10 i 7.....	20
3.3.3. Redukcija vegetacijskom vodom maslina (OMW) pri pH 10	21
3.4. APARATURA ZA PROVOĐENJE ELEKTROKEMIJSKIH ISPITIVANJA	23
3.5. PRIPREMA ELEKTRODA.....	24
3.6. ISPITIVANJE ELM I OMW U OTOPINI PUFERA.....	25
3.7. ISPITIVANJE rGO CIKLIČKOM VOLTAMETRIJOM.....	26
3.8. ISPITIVANJE PROVEDENO UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJOM	26
3.9. ISPITIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI UZORAKA GRAFENA	27
4. REZULTATI.....	29
4.1. ISPITIVANJE ELM I OMW OTOPINA METODOM CIKLIČKE	29
4.2. UV/Vis SPEKTROFOTOMETRIJA.....	32
4.3. ISPITIVANJE RGO METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE	36

5. RASPRAVA	47
6. ZAKLJUČAK	53
7. SIMBOLI	54
8. LITERATURA.....	56

1. UVOD

Grafen je monosloj sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma organiziranih u dvodimenzionalnu heksagonalnu mrežu. Neke od karakteristika grafena su povećana električna vodljivost, odlična mehanička čvrstoća, visoka toplinska vodljivost, nepropusnost plinova, optička transparentnost, velika specifična površina i velika elastičnost. Zbog tih karakteristika grafen je pronašao primjenu u mnogim područjima poput elektrokemijskih superkondenzatora, litij – ionskih baterija, senzora, gorivih ćelija i poluvodičkih dioda. Najveći problem predstavlja pronalaženje načina proizvodnje grafena na industrijskoj razini.[1]

Postoji više metoda dobivanja grafena a jedna od najzanimljivijih je kemijska redukcija grafenova oksida. Redukcijom se uklanjaju kisikove funkcionalne skupine iz grafenova oksida i vraća sp^2 konjugirana struktura grafena. Trenutno postoji više od 50 reagensa za kemijsku redukciju. Najčešće se koriste hidrazin hidrat i natrijev borhidrid čiji nedostaci su visoka toksičnost i cijena. Taj se problem rješava upotrebom ekološki prihvatljivih reducensa poput vitamina C, otopina čaja ili polifenolnih spojeva iz masline.[1,2]

Maslinovo ulje sadrži polifenole, vitamin E i druge prirodne antioksidanse koji služe kao prirodni konzervansi. Najvažnija antioksidativna aktivnost je mogućnost uklanjanja slobodnih radikala zaustavljanjem lančane reakcije inicirane slobodnim radikalima. Polifenoli su ciklički derivati benzena s jednom ili više hidroksilnih skupina vezanih na aromatski prsten. Najaktivniji spoj u listu masline, sa snažnim antioksidativnim djelovanjem je oleuropein, a njegov derivat hidroksitirosol je jedan od najvažnijih fenolnih spojeva. Antioksidativna aktivnost fenolnih kiselina i njihovih derivata ovisi o količini i smještaju hidroksilnih skupina vezanih na aromatski prsten, kao i o mjestu vezanja i međusobnom položaju hidroksilnih skupina na aromatskom prstenu. Iako je najveći antioksidativni potencijal nađen je za *orto*-dihidroksifenole pokazalo se da kombinacija polifenolnih spojeva ima bolju antioksidativnu i antimikrobnu aktivnost nego pojedinačni fenoli. Obradom maslina mnogo polifenola zaostaje u vegetacijskoj vodi zbog polarne strukture i topljivosti u vodi. U otpadnim vodama nakon obrade maslina otkriveno je preko 30 vrsta fenolnih spojeva.[3,4]

Svrha ovog rada bila je ispitati utjecaj pH vrijednosti na redukciju grafenova oksida fenolnim spojevima iz vegetacijske vode masline. Proces redukcije proveden je pri pH vrijednostima 7 i 10 korištenjem ekstrakta lista maline (ELM) i vegetacijske vode masline (OMW) kao

reducensa. Ispitivanjem električne provodnosti i kapacitivnih svojstava grafena može se odgovoriti na pitanja o učinkovitost redukcija pri različitim vrijednostima pH.

2. TEORIJSKI DIO

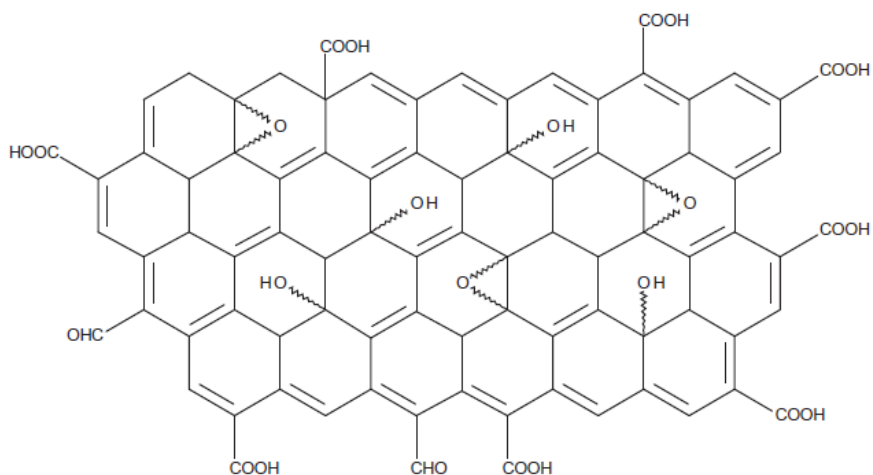
2.1. GRAFEN I GRAFENOV OKSID

2.1.1. Struktura i svojstva grafena

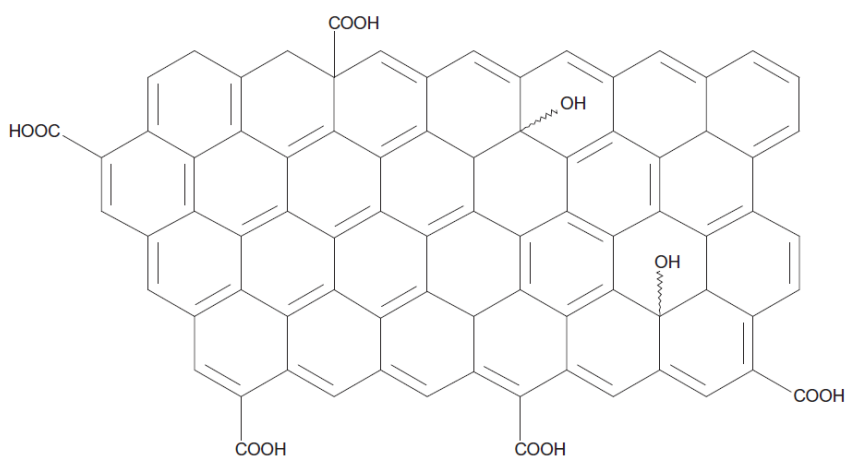
Grafen je sloj sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma organiziranih u dvodimenzionalnu heksagonalnu mrežu debljine jednog atoma. Oko svakog ugljikova atoma formiraju se tri snažne σ veze koje ga povezuju s tri susjedna ugljikova atoma. Grafen je osnovna građevna jedinica svih grafitnih materijala; grafita, ugljikovih nanocijevčica, fullerena i spada u novu generaciju ugljikovih nanomaterijala. Prvi puta je izoliran 2004. godine i od tada počinje eksponencijalan rast istraživanja o grafenu. Glavni razlog tako ubrzanog razvoja istraživanja su jedinstvena svojstva koja grafen posjeduje. Povećana električna vodljivost, odlična mehanička snaga, visoka toplinska vodljivost, nepropusnost plinova i optička transparentnost čine grafen obećavajućim materijalom budućnosti. Ključna stvar za uspješnu komercijalnu primjenu novih materijala je mogućnost proizvodnje visokokvalitetnih proizvoda na industrijskoj razini što u slučaju grafena još uvijek nije postignuto.[1,2] Grafen se smatra poluvodičem s nultom energijom zabranjene zone jer ne sadrži razmak između valentne i vodljive vrpce. Neka od njegovih svojstava su optička prozirnost, velika specifična površina, visoka mehanička čvrstoća i velika elastičnost. Pravi grafen je monosloj, ali zbog $\pi - \pi$ interakcija među slojevima teško je dobiti jednoslojni grafen.[5]

2.1.2. Od grafita do grafena

Danas se grafen često priređuje iz grafita u postupku u kojem se najprije dobiva međuprodukt grafenov oksid (GO) koji se potom reducira u grafen (Slika 2.3.) [6]. Reducirani grafenov oksid (rGO) sklon je aglomeraciji zbog jakih Van der Waalsovih veza između slojeva grafena. Taj problem mogao bi se eliminirati kemijskom modifikacijom grafena malim organskim molekulama, bio-molekulama i polimerima. Drugi nedostatak je visoka toksičnost reducensa koji se inače koriste, poput hidrazina i natrijeva borhidrida. U tom kontekstu važno je spomenuti upotrebu zelene nanotehnologije za redukciju GO, čime se otklanja prethodno spomenuti problem korištenjem vitamina C, aminokiselina, polifenolnih alkohola, otopine čaja, melatonina, reducirajućih šećera, glukoze i bakterija.[7]



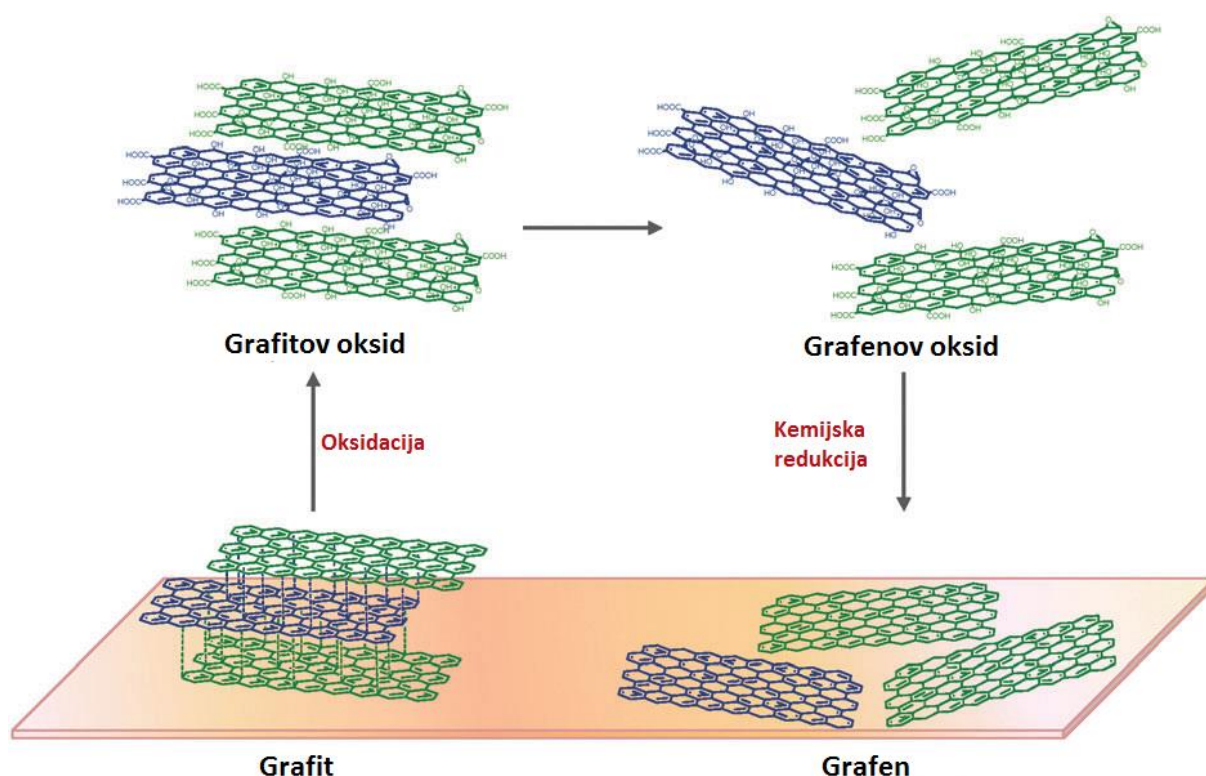
Slika 2.1. Struktura grafenova oksida[6]



Slika 2.2. Struktura reduciranog grafenova oksida[6]

Grafitov oksid je visoko oksidirani oblik grafita, koji zadržava višeslojnu strukturu svog prethodnika, iako s više prostora između slojeva zbog kisikovih skupina. Prema Lerf - Klinowski modelu grafitova oksida kisikove funkcionalne skupine mogu biti hidroksilne(C-OH), epoksidne(C-O-C), karbonilne(C=O) i karboksilne(COOH). Osnovna ravnina grafitova oksida pokrivena je hidroksilnim i epoksidnim skupinama, dok se na rubnim dijelovima uglavnom nalaze karboksilne i karbonilne grupe. Osim što posjeduje kisikove funkcionalne skupine GO ima visok udio sp^3 ugljika. Najčešće se nalazi u obliku monosloja, dvosloja ili kao nekoliko slojeva grafena povezanih u listiće. Dobiva se uglavnom djelovanjem ultrazvuka na otopinu grafitova oksida (slika 2.3.). Iako taj postupak osigurava bolju učinkovitost i brže raslojavanje zbijenih listića grafita, tretman ultrazvukom dovodi do

strukturnih oštećenja i lomljenja listova grafenova oksida na manje fragmente. Da bi se iz grafenova oksida dobio grafen primjenjuju se različite metode redukcije; termalna, elektrokemijska i kemijska. Redukcijom se uklanjaju kisikove funkcionalne skupine i regenerira se sp^2 hibridizacija. Različite metode rezultiraju produktom različitih elektroničkih, strukturnih i morfoloških svojstava. Iako se dobiveni materijali od čistog grafena razlikuju po defektima u strukturnoj mreži sp^2 ugljika, još uvijek su mu vrlo slični i vrlo pogodni za primjene kod kojih je potrebna velika količina grafena.[1] Ipak, hidrofobnost i sklonost aglomeraciji u otapalima predstavljaju velik izazov u razvoju novih metoda proizvodnje i ograničavaju njegovu širu primjenu.[2]



Slika 2.3. Postupak dobivanja grafena iz grafita

2.1.3. Dobivanje grafena

Postoji više metoda dobivanja grafena. Neke od njih su ultrazvučno raslojavanje, epitaksijalni rast, sinteza uz plinoviti prekursor, nekovalentna funkcionalizacija reduciranog grafenova oksida (rGO) i kemijska redukcija otopina grafenova oksida (GO).[8]

Trenutno postoje dva različita pristupa za dobivanje grafena: od vrha prema dnu i od dna prema vrhu. Pristup od dna prema vrhu nastoji izgraditi listove grafena od nule, počevši s jednostavnim ugljikovim molekulama poput metanola i etanola. S druge strane, pristup od vrha prema dnu temelji se na ideji izvlačenja slojeva grafena iz grafita. Ako se gleda visok prinos i niska cijena pristup od vrha prema dnu kemijskom redukcijom do sada se pokazao najuspješnijim. Postoji mnogo reducensa za GO pa je kod odabira potrebno paziti na nekoliko važnih čimbenika; visok stupanj redukcije, vraćanje sp^2 konjugirane strukture, selektivno uklanjanje pojedinačnih tipova kisikovih skupina, dobra dispergiranost nastalog grafena, kao i korištenje jeftinih i ekološki prihvatljivih reducensa. Redukcija se najčešće definira kao primitak elektrona ili smanjenje oksidacijskog broja. No, organski kemičari redukciju često opisuju kao proces gubitka kisika ili primitka vodika. Oni su je definirali kao prijelaz funkcionalne skupine u molekuli iz jedne kategorije u nižu. Često je teško zaključiti koji je točan mehanizam redukcije.[1] Vodljivost grafena oslanja se uglavnom na dugu konjugiranu mrežu s sp^2 hibridizacijom. Funkcionalizacija lomi konjugiranu strukturu i lokalizira π elektrone što dovodi do smanjenja pokretljivosti nosača naboja kao i njihove koncentracije. Zato redukcija grafenova oksida nije važna samo zbog uklanjanja kisikovih skupina nego i vraćanja konjugirane strukture grafena.[5]

2.2. REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA

Iako je grafitov oksid prvi puta pripremljen prije više od 150 godina, pokušaji otklanjanja kisikovih skupina kemijskim putem došli su tek 80 godina kasnije. Svo dosad prikupljeno znanje o grafitovu oksidu može se prenijeti i na grafenov oksid zbog sličnosti u kemijskom sastavu. Strukturno se razlikuju jedino po broju slojeva grafena u samoj strukturi. Prijelaz grafenova oksida u grafen može se uočiti promjenom boje reakcijske smjese iz smeđe u crnu i po porastu hidrofobnosti i agregaciji materijala. Učinkovitost pojedine metode redukcije mjeri se po povećanju električne provodnosti i smanjenju udjela kisika (povećanje C/O omjera).[1] Različiti redukcijski procesi rezultiraju različitim svojstvima reduciranog GO. Neke od metoda reduciranja GO su fotokatalitička, solvotermalna i elektrokemijska redukcija. Također, redukcija se može provoditi temperiranjem. Dobiveni rezultati su vrlo dobri ali postoji nekoliko loših strana(npr. velik utrošak energije i inertni uvjeti potrebni za redukciju). Kao alternativa temperiranju pojavile su se mikrovalna i foto redukcija. U usporedbi s

toplinskom redukcijom, kemijska redukcija je jeftinija i ekološki prihvatljivija metoda. Trenutno postoji više od 50 reagensa za kemijsku redukciju, neki od njih su hidrazin, natrij bor tetrahidrid, jodovodična kiselina i askorbinska kiselina.[5] Fan i suradnici pokazali su da se redukcija u vrlo bazičnim otopinama provodi brzo i rezultira stabilnom suspenzijom grafena.[2] Obećavajući put do industrijske proizvodnje grafena su kemijske redukcije grafenova oksida reducensima poput hidrazina. Nažalost, takvi reducensi su vrlo toksični pa se nastoji istražiti prirodne i ekološki prihvatljive reducense poput fenolnih spojeva iz masline.[2]

2.3. PRIMJENA GRAFENA

Materijali koji se baziraju na grafenu vrlo su zanimljivi jer posjeduju odlična mehanička i električna svojstva. Tako je grafen idealan materijal za elektrokemijske primjene zbog odlične električne provodnosti, velike površine i široko primjenjive elektrokatalitičke aktivnosti. Grafen je već uspješno korišten kao obećavajući elektrodni materijal u mnogim slučajevima: za poboljšanje određenih tehnoloških područja, posebice problema oko pohrane i proizvodnje energije. Važna karakteristika elektrodnog materijala, pogotovo kada se govori o pohrani energije, je aktivna površina. U usporedbi s ugljikovim nanocjevčicama grafen ima skoro dva puta veću površinu. Električna vodljivost grafena može biti i do 60 puta veća nego ona ugljikovih nanocjevčica. Stabilnost na visokim temperaturama je još jedna od prednosti ovog materijala. Nosači naboja u grafenu postižu vrlo velike brzine i mogu putovati na relativno velike udaljenosti bez raspršivanja. To svojstvo znači da bi se grafen mogao upotrijebiti kao materijal u tranzistorima iznimno velike brzine rada i niske potrošnje struje. Daljnje prednosti grafena za korištenje u uređajima povezanim s energijom su njegova elastičnost i čvrstoća. Kisikove skupine na površini ili rubovima grafena mogu poslužiti kao mjesto vezanja drugih kemijskih elemenata ili spojeva i tako proširiti područje primjene grafena.[9]

Grafen se također može koristiti u gorivim ćelijama, poluvodičkim diodama, mikrobnim bio-gorivim ćelijama, enzimskim bio-gorivim ćelijama.[9]

2.3.1. Grafen u uređajima za pohranu energije

2.3.1.1. Superkondenzatori

Elektrokemijski superkondenzatori su pasivni i statični uređaji za pohranu električne energije, a koriste se u prijenosnoj elektronici, hibridnim automobilima, kod kojih je važno svojstvo vrlo brzo punjenje i *memory back-up* sustavima. Superkondenzatori imaju veliku snagu, brzu propagaciju naboja, brze procese punjenja/pražnjenja, dug životni ciklus, nisu zahtjevni za održavanje i pokazuju nisko samopražnjenje i imaju veće gustoće energije u usporedbi s običnim kondenzatorima. Sastoje se od dvije elektrode, elektrolita i separatora. Elektrode su porozne i napravljene od vrlo vodljivog materijala. Između njih se nalazi separator koji propušta ione ali ne i elektrone čime su elektrode električki izolirane. Glavni nedostatak superkondenzatora je mala količina energije koja se može uskladištiti u usporedbi s baterijama. Povećanjem površine elektroda povećava se kapacitet i količina energije koju je moguće pohraniti pri istim naponima. Ograničenje superkondenzatora je i u postizanju maksimalnog napona, koji je uglavnom do 5 V. Napon se može povećati povezivanjem superkondenzatora u seriju. Korištenje grafena u superkondenzatorima zabilježeno je u mnogim studijama koje ga opisuju kao mnogo bolji materijal za superkondenzatore u usporedbi s dosadašnjim ugljičnim materijalima.[9]

2.3.1.2. Litij-ionske baterije

Punjive baterije bazirane na litiju još su jedan primjer uređaja za pohranu energije u kojima se grafen koristi zbog svojih izvrsnih fizikalnih karakteristika. Litij – ionske baterije mogu skladištiti i dobavljati energiju tijekom dužeg vremenskog razdoblja. Anodni materijal je uglavnom grafit ali se grafen pokazao kao pogodna zamjena zbog većeg specifičnog kapaciteta. Provede se i mnoga istraživanja s različitim materijalima baziranim na grafenu, od kojih su neka navode bolja kapacitivna svojstva hibridnih materijala u odnosu na čisti grafen za upotrebu u litijskim baterijama.[9]

2.3.2. Senzori

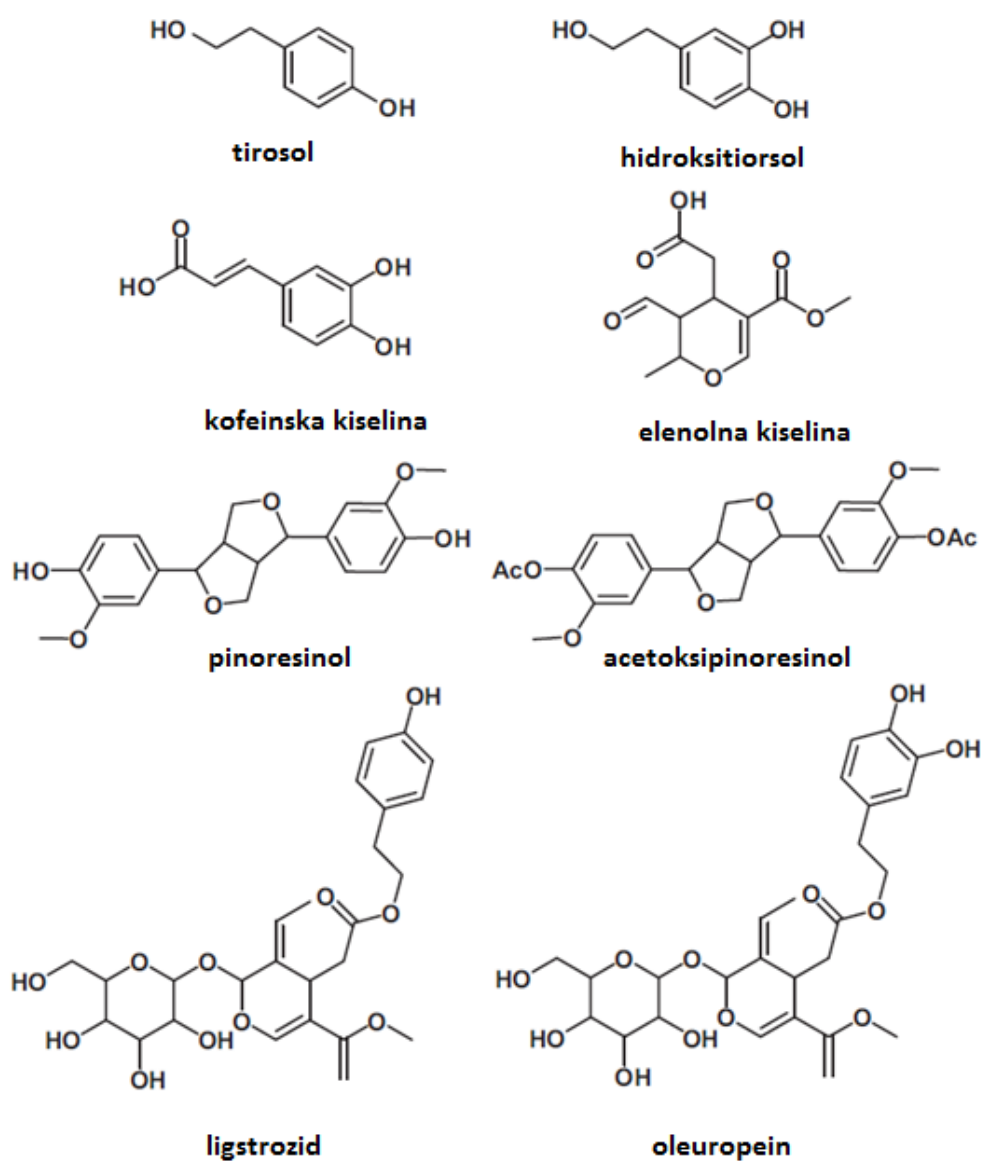
Svojstva grafena nedavno su iskorištena za poboljšanje elektrokemijskih i biosenzora. Tanak film grafenovih materijala korišten je za prekrivanje elektrode senzora. Tako dobiveni senzori korišteni su za detekciju morfija, heroina, hidrokinona, askorbinske kiseline.[9]

2.4. POLIFENOLI I ANTIOKSIDANSI U MASLINOVOM ULJU

Maslinovo ulje sadrži polifenole, vitamin E i druge prirodne antioksidanse koji služe kao prirodni konzervansi. Antioksidansi oslabljuju autogeneraciju peroksida, čime se odgađa oksidacija i užeglost ulja. Tako antioksidansi produljuju rok trajanja ulja. Među antioksidansima postoje spojevi koji imaju pozitivan utjecaj na ljudsko zdravlje. Oni uklanjaju slobodne radikale, imaju protuupalna svojstva, imaju pozitivan utjecaj na kardiovaskularni sustav i neke vrste raka. Polifenoli su važna vrsta antioksidansa u maslinovom ulju. Količina polifenolnih spojeva se smanjuje mljevenjem i skladištenjem. Isto tako, vremenom se smanjuje njihova koncentracija u ulju jer se dio troši na usporavanje oksidacije ulja. Mnogo polifenola je topljivo u vodi zaostaju u vegetacijskoj vodi tijekom obrade. U otpadnim vodama nakon obrade maslina otkriveno je preko 30 vrsta fenolnih spojeva.. Količina polifenola u maslinovom ulju može se kretati od 50 do 800 mg/kg, iako većina ulja sadrži oko 180 mg/kg.[3]

Fenolni spojevi su velika skupina biološki aktivnih fitokemikalija i imaju veliku antioksidativnu aktivnost. Imaju jedan ili više aromatskih prstenova, s jednom ili više hidroksilnih skupina. Heterogena su skupina spojeva, od kojih su neki topivi samo u organskim otapalima, neki u vodi, a neki su netopivi polimeri. Trenutno je poznato više od 8000 fenolnih struktura u rasponu od jednostavnih molekula kao što su fenolne kiseline, do visoko polimernih spojeva, kao što su kondenzirani tanini.[12] Polifenoli su ciklički derivati benzena s jednom ili više hidroksilnih skupina vezanih na aromatski prsten.[4] Polifenoli se prema kemijskoj strukturi dijele na fenolne kiseline (hidroksibenzojeve i hidroksicimetne), flavonoide, tanine te ostale fenolne spojeve. Flavonoidi su jedna od najvećih i najčešće proučavanih skupina biljnih fenola. Građeni su od 2 benzenska prstena. Iako pojedinačni fenolni spojevi imaju jaku aktivnost *in vitro*, pokazalo se da kombinacija polifenolnih spojeva ima bolju antioksidativnu i antimikrobnu aktivnost nego pojedinačni fenoli [10].

Ekstrakt lista masline (ELM) tamnosmeđe je boje i gorkog okusa. Glavni polifenolni spojevi u ekstraktu lista masline (Slika 2.4.) su: oleuropein, kofeinska i eleolna kiselina, pinoresinol, acetoksipinoresinol, ligstrozid, hidroksitirozol i tirozol [11]. Najaktivniji spoj u listu masline, sa snažnim antioksidacijskim djelovanjem je oleuropein [12]. Uglavnom je prisutan u listu i plodu masline, dok ga u ulju ima malo. Jedna od važnijih komponenti u maslinama je jednostavan fenolni hidroksitirozol koji je derivat oleuropeina. Antioksidativna aktivnost fenolnih kiselina i njihovih derivata ovisi o količini i smještaju hidroksilnih skupina vezanih na aromatski prsten, kao i o mjestu vezanja i međusobnom položaju hidroksilnih skupina na aromatskom prstenu. Najveći antioksidativni potencijal nađen je za orto-difenole.[4]

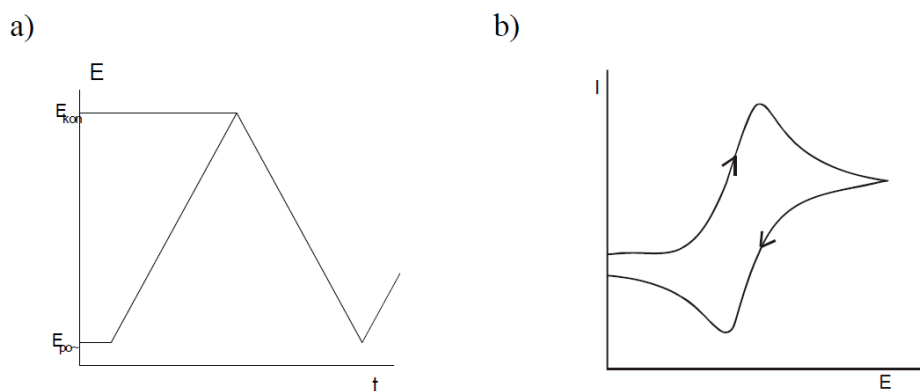


Slika 2.4. Kemijske strukture fenola prisutnih u maslinovu ulju

2.5. METODE KARAKTERIZACIJE

2.5.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija (CV) je elektroanalitička tehnika mjerenja. Signal pobude je vremenski linearno promjenjiv potencijal radne elektrode a signal odziva struja (Slika 2.5.). Jakost struje mjeri se u ovisnosti o narinutom naponu. Potencijal se prvo mijenja u jednom smjeru od početnog potencijala do postavljenog maksimalnog potencijala, a zatim u suprotnom do početne vrijednosti i tako u krug, u jednom ili više ciklusa. Promjena potencijala odvija se određenim brzinama. I to najčešće u rasponu od 2 mV/s do 500 mV/s. Zato se ovom metodom mogu ispitivati spore ali i vrlo brze elektrodne reakcije. Mjerenjem se dobije ciklički voltamogram, graf na kojem je prikazana ovisnost dobivene struje o potencijalu radne elektrode. Ciklička voltametrija se provodi u troelektrodnom sustavu u otopini elektrolita. Referentna elektroda tijekom mjerenja ima stalan potencijal i pomoću nje se kontrolira potencijal radne elektrode. Protuelektroda omogućuje tok struje od izvora kroz otopinu do radne elektrode čiji se potencijal mijenja linearno s vremenom. Ciklička voltametrija može se koristiti za određivanje koncentracije analizirane tvari, difuzijskog koeficijenta i formalnog (standardnog) redukcijskog potencijala analita, elektronske stehiometrije sustava, proučavanje oksidacijsko-redukcijskih procesa u različitim sredstvima, proučavanje adsorpcijskih procesa na površinama elektroda i kinetike prijenosa elektrona.



Slika 2.5. Signal (a) pobude i (b) odziva u cikličkoj voltametriji

Cikličkom voltametrijom može se odrediti i reverzibilnost procesa.

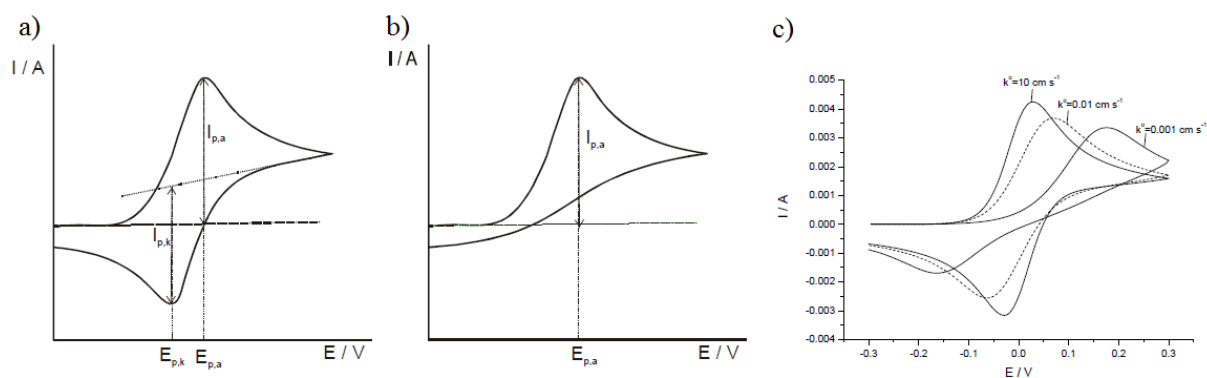
Prema brzini prijenosa naboja procesi koji se za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom odvijaju na elektrodi mogu se svrstati u tri skupine:

- 1) Reverzibilni procesi – prijenos naboja je puno brži od difuzije pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom. Struja ovisi o dopremi reaktanata do površine elektrode.
- 2) Ireverzibilni procesi – prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. Izmjena naboja je spora pa struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.
- 3) Kvazireverzibilni procesi – kod malih brzina promjena potencijala ponašaju se reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja.

Reverzibilni proces može se promotriti na primjeru procesa oksidacije (Slika 2.6.a). Na početku, kada je potencijal radne elektrode znatno negativniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Kako počinje teći mjerljiva struja na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva, a maksimum se postiže pri dovoljno pozitivnoj vrijednosti potencijala kada dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Nakon maksimuma struja odziva se smanjuje jer se oksidacijom iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Proces oksidacije traje tijekom promjene smjera signala pobude sve do formalnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje proces redukcije oksidiranog oblika, pojavljuje se katodna struja (struja redukcije). Struja ćelije razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljnjim negativiranjem potencijala struja redukcije raste a struja oksidacije opada. Struja ćelije postaje katodna i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Nakon toga struja redukcije kontinuirano opada jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Struja ćelije postupno opada na vrijednost osnovne struje.[13]

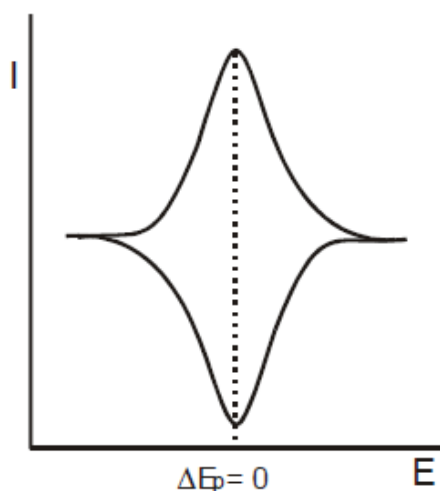
Kod ireverzibilnih procesa u povratnom se dijelu voltamograma ne registrira strujni vrh jer se ne odvija elektrodni proces. U elektrodnoj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks sustava (Slika 2.6.b).

U kvazireverzibilnim procesima (Slika 2.6.c) prijenos elektrona je otežan, ali u povratu postoji strujni vrh. Struja odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Oblik strujnih vrhova i njihov međusobni razmak ovisi o koeficijentu prijelaza, konstanti brzine reakcije prijelaza naboja kod standardnog potencijala elektrode, brzini promjene potencijala, difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks sustava, broju izmijenjenih elektrona.[13]



Slika 2.6. Voltamogrami za (a) reverzibilni proces, (b) ireverzibilni proces, (c) kvazireverzibilni proces

Ciklička voltametrija se koristi i za proučavanje adsorbiranih tvari na površinama elektroda elektrode kao i za karakterizaciju mono- i višemolekularnih slojeva. Dobiveni ciklički voltamogram predstavlja “površinski val” i prikazan je na slici 2.7. Kod površinskih reakcija visina strujnog vrha linearno je ovisna o brzini promjene potencijala. Potencijali strujnih vrhova, kao i oblici anodnog i katodnog dijela voltamograma identični su u idealnom slučaju, pri brzom prijenosu elektrona, a $\Delta E_p = 0$. Ako je prijenos naboja spor u jednoj od reakcija (anodnoj ili katodnoj) doći će do pomaka potencijala strujnih vrhova što rezultira s $\Delta E_p > 0$.



Slika 2.7. Prikaz cikličkog voltamograma za reverzibilni val elektroaktivnog sloja na elektrodi

Ako u otopini nije prisutna elektroaktivna vrsta ili se elektrokemijska reakcija zbog termodinamskih ili kinetičkih razloga ne može provesti, granica faza elektroda/elektrolit se ponaša kao kondenzator kod kojeg je metalna elektroda jedna ploča kondenzatora, a elektrolit je druga ploča kondenzatora. Raspodjela naboja u otopini u blizini elektrode rezultira električnim dvoslojem koji je kod svakog potencijala izražen kapacitetom električnog dvosloja, C_{dl} . Sljedećom jednačinom prikazan je odnos naboja u električnom dvosloju i potencijala elektrode:

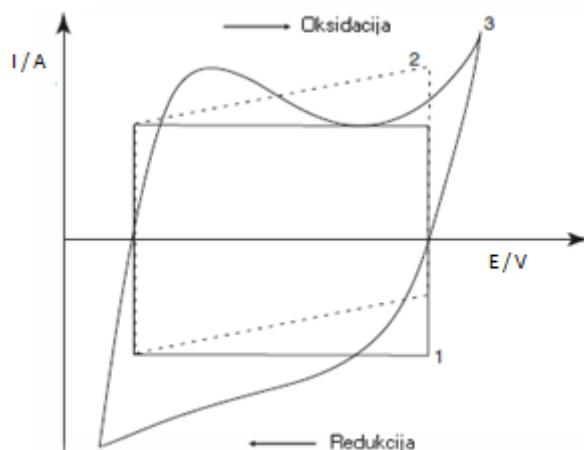
$$Q_{dl} = C_{dl} E \quad (2.1.)$$

Deriviranjem naboja po vremenu dobije se struja:

$$dQ / dt = I = C_{dl} (dE/dt) \quad (2.2)$$

Pri linearnoj promjeni potencijala dobivena će struja biti konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala (Slika 2.8., krivulja 1).

Zbog otpora prisutnih u sustavu može doći do deformacije kapacitivnog odziva što je prikazano krivuljom 2. Materijali koji prilikom odvijanja redoks reakcije imaju sličan odziv kao sustavi u kojima dolazi do nabijanja i izbijanja dvosloja nazivaju se pseudokapacitivni materijali i njihovo ponašanje je ilustrirano krivuljom 3.[13]



Slika 2.8. Ciklički voltamogram: 1. idealni kondenzator, 2. kondenzator s unutarnjim otporom, 3. pseudokapacitivni materijal

2.5.2. UV/Vis spektrofotometrija

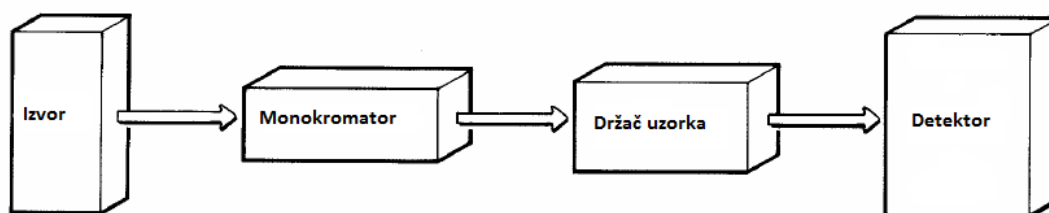
Spektrofotometrija je analitička metoda kojom se određuje količina apsorbiranog zračenja. Ultraljubičasta-vidljiva spektrofotometrija (UV/Vis) odnosi se na apsorpcijsku spektroskopiju ili refleksijsku spektroskopiju u ultraljubičastom i vidljivom spektru. Svaka tvar apsorbira ili propušta određene valne duljine svjetlosti. UV/Vis apsorpcijska spektrometrija koristi se za kvantitativna određivanja organskih i anorganskih tvari. Često se primjenjuje za određivanje metala u otopinama.[14]

Princip određivanja:

Elektromagnetsko zračenje je vrsta energije koja se prenosi kroz prostor najvećom mogućom brzinom, a njegova svojstva okarakterizirana su valnom i korpuskularnom prirodom. Intenzitet elektromagnetskog zračenja I_0 smanjuje se prolazom kroz ispitivanu otopinu koja može apsorbirati zračenje. Smanjenje intenziteta ovisi o koncentraciji tvari (c) koja apsorbira zračenje, debljini sloja, tj. svjetlosnom putu kroz uzorak (b), molarnom apsorpcijskom koeficijentu (ε) koji je specifičan za svaku tvar a mijenja se s valnom duljinom. Lambert – Beerov zakon apsorpcije elektromagnetskog zračenja prikazuje odnos intenziteta prije i poslije prolaska kroz uzorak:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon * c * b \quad (2.3.)$$

Mjerenje se provodi spektrofotometrom čiji su osnovni dijelovi prikazani na slici 2.9. UV/Vis spektrofotometar koristi zraku u ultraljubičastom (185-400 nm) i vidljivom području (400-700 nm). [15]



Slika 2.9. Osnovni dijelovi spektrofotometra

2.5.3. Mjerenje vodljivosti metodom četiri točke

Električna provodnost je sposobnost materijala da vodi električnu struju. Mjerenje električne provodnosti se inače izvodi pomoću ommetra na koji je s uzorkom povezan na dva mjesta. U određenim slučajevima mogu se javiti poteškoće ako uzorak nije homogen, zbog različitog stupnja dopiranja ili zbog utjecaja otpora na kontaktima. Da bi se izbjegao utjecaj kontakta na ukupni otpor kod uzoraka koji pokazuju niske otpore preferira se metoda mjerenja električne provodnosti preko četiri točke (*four point probe metoda*). Kod ove metode se koristi sonda s četiri metalna vrha, od kojih kroz vanjska dva prolazi struja, a pad napona se bilježi između dva unutarnja vrha. Vrhovi moraju biti u ravnoj liniji i jednako udaljeni jedan od drugoga. Otpor se računa prema Ohmovom zakonu. Na slici 2.10.a prikazan je strujni krug koji predstavlja sondu. Struja, I , prolazi kroz uzorak i dolazi do pada napona $R_x I$. Otpornici R_1 i R_2 predstavljaju otpor kontakta dva vanjska vrha sonde, koji mogu biti puno veći od otpora uzorka. Prilikom provođenja mjerenja dolazi do pada napona $R_1 I + R_x I + R_2 I$ tako da otpori kontakata mogu imati značajan utjecaj na procjenu vodljivosti uzorka. U slučaju četiri kontakata voltmetar mjeri pad napona kao $R_3 I' + R_x (I + I') + R_4 I'$, gdje je I' struja u krugu voltmetra, a I struja između dva vanjska kontakta uz to da važi da je $I' \ll I$, tako da će mjerenje nepoznatog otpora uzorka biti precizno bez obzira na veličinu ostalih otpora u sustavu.[16]

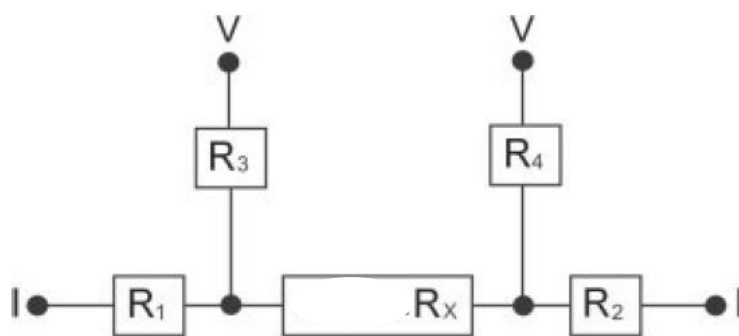
Mjerenje se izvodi pritiskanjem sonde na ravnu površinu uzorka tako da sva četiri vrha dodiruju uzorak i to jednakom snagom. Električna otpornost, ρ , računa se iz jednadžbe:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (2.4)$$

gdje je d debljina sloja, m, a R izmjereni otpor, Ω .

Električna provodnost, κ , je recipročna vrijednost električne otpornosti:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (2.5.)$$



Slika 2.10. Ekvivalentni strujni krug kod mjerenja otpora metodom četiri točke

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKA LIJE

Sve otopine su priređene iz kemikalija analitičkog stupnja čistoće i redestilirane vode. Upotrijebljene su sljedeće kemikalije:

- Grafen oksid (GO) priređen u laboratoriju u prethodnom radu
- ekstrakt lista masline u kapsulama (ELM) – Magdis, Sv. Nedjelja, RH
- otpadna vegetacijska voda masline (OMW) – Pašman, RH
- Etanol - Sigma Aldrich, SAD
- N-metil-2-pirolidon (NMP) – Sigma Aldrich, SAD
- Natrijev sulfat (Na_2SO_4) – Kemika, RH
- Fosfatni pufer – LLG Labware, SAD
- Oksalatni pufer - Riedel-de Haën, Njemačka

3.2. PRIPRAVA GRAFENOVA OKSIDA

Uzorak grafenova oksida (GO) dobiven je raslojavanjem grafitova oksida u redestiliranoj vodi korištenjem ultrazvučne kupelji. Dobivena otopina GO se tijekom 7 dana dijalizira korištenjem Spectra/Por porozne membrane. Pri tome je membrana napunjena otopinom grafen oksida i uronjena u čašu sa redestiliranom vodom koja je postavljena na magnetsku miješalicu. Redestiliranu vodu bilo je potrebno zamijeniti svaki dan.



Slika 3.1. Dijaliza otopine grafenova oksida

3.3. KEMIJSKA REDUKCIJA GRAFENOVA OKSIDA

Provedeno su 4 različite redukcije GO. Redukcija GO provedena je iz otopine GO korištenjem amonijaka, ekstrakta lista masline pri pH 7 i pri pH 10. Redukcija u kojoj se kao reducens koristila otpadna vegetacijska voda masline (OMW) provedena je pri pH 10. OMW je dobiven preradom maslina na otoku Pašmanu, 2015. godine, a skladišten je u plastičnim bocama na temperaturi -15°C .

Aparatura za redukciju:

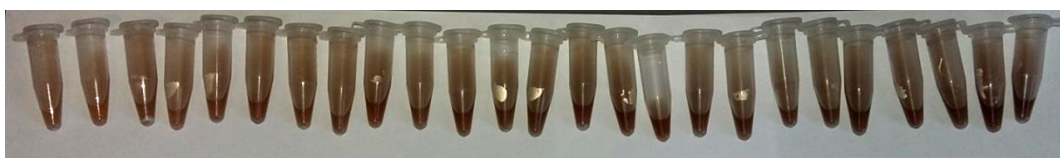
- Magnetska miješalica s grijačem
- Uljna kupelj
- Trogrla tikvica
- Liebigovo hladilo
- Termometar



Slika 3.2 . Redukcija GO u rGO

3.3.1. Redukcija amonijakom pri pH 10

Otopina grafenova oksida ($\gamma=1,0$ mg/mL) pripravljena je iz otopine grafenova oksida masene koncentracije $\gamma=8,56$ mg/mL miješanjem 35 mL grafenova oksida i 196 mL redestilirane H_2O . pH otopine na početku reakcije iznosio je 10. Reakcijska smjesa postavljena je u uljnu kupelj i ostavljena na $85-90^\circ C$ sljedećih 5 sati uz miješanje. pH vrijednost nakon reakcije iznosio je 9,6. Dobiveni uzorak grafena (rGO) ispiran je etanolom i redestiliranom vodom. Nakon sušenja otopljen je u NMP tako da je dobivena otopina koncentracije 10 mg/mL. Proces redukcije praćen je UV-VIS spektrofotometrijom.



Slika 3.3. Promjena boje otopine tijekom redukciji grafenova oksida

3.3.2. Redukcija ekstraktom lista masline (ELM) pri pH 10 i 7

Prvo je bilo potrebno pripremit otopinu ELM. Četiri kapsule (1 kapsula teži 0,45g i sadrži 15% oleuropeina) otopljene su u 200 ml redestilirane H_2O . Zatim je otopina stavljena u ultrazvučnu kupelj na pola sata. Slijedi centrifugiranje 2 puta po 10 minuta na 6000 okretaja/min. Nakon toga je dekantirana otopina koja se koristi u redukciji.

Prije redukcije otopina grafenova oksida je 10 minuta tretirana ultrazvučnim valovima. Otopina grafenova oksida ($\gamma=1,0$ mg/mL) dobivena je miješanjem 34 mL GO masene koncentracije $\gamma=8,56$ mg/mL i 256 mL dobivene otopine ELM. pH smjese podešen je na 10 pomoću 0,5%-tne otopine NH_4OH . Dobivena smjesa ostavljena je u uljnoj kupelji na $85-90^\circ C$ sljedećih 5 sati. Redukcija je praćena UV-VIS spektrofotometrijom. Nakon redukcije pH vrijednost pala je na 8,6.

Redukcija pri pH 7 provedena je na isti način kao i u prethodnom slučaju samo što je pH vrijednost namještena na 7 pomoću 0,5%-tne otopine NH_4OH . Po završetku redukcije izmjeren je pH od 4,5.



Slika 3.4. Kapsule ekstrakta lista masline

3.3.3. Redukcija vegetacijskom vodom maslina (OMW) pri pH 10

Vegetacijsku vodu masline koja je čuvana na -15°C bilo je potrebno odmrznuti, a zatim centrifugirati 5 puta po 10 minuta na 4500 okretaja/min te 2 puta na 8000 okretaja po pola sata. Nakon toga otopina je filtrirana da bi se odvojio ostatak krute tvari koji je zaostao nakon centrifugiranja. Nakon toga je dobivena otopina za korištenje u redukciji. Prije redukcije otopina grafenova oksida je 10 minuta tretirana ultrazvučnim valovima. Otopina grafenova oksida masene koncentracije $\gamma=8,56 \text{ mg/mL}$ razrijeđena je na 1 mg/mL tako što je pomiješano 34 mL GO i 256 mL pročišćene vegetacijske vode maslina. pH vrijednost podešena je pomoću 0,5%-tne otopine NH_4OH na vrijednost 10. Dobivena otopina ostavljena je u uljnoj kupelji na $85-90^{\circ}\text{C}$ sljedećih 5 sati. Redukcija je praćena UV-VIS spektrofotometrijom. Nakon redukcije pH vrijednost iznosila je 9,2.

Nakon redukcije dobiveni rGO pročišćen je centrifugiranjem 30 min na 8000 okretaja u minuti. Centrifugiranje je sveukupno provedeno 5 puta, prvo sa 6 mL etanola i 6 mL redestilirane vode pa još 4 puta samo sa 4 mL etanola.

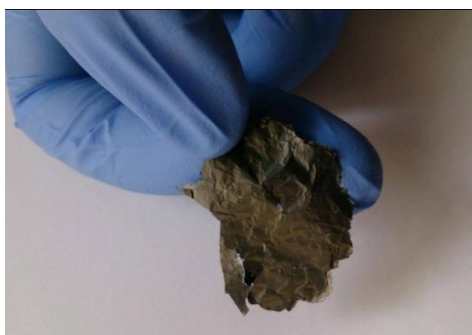


Slika 3.5. Uređaj za centrifugiranje



Slika 3.6. Filtriranje rGO kroz Buchnerov lijevak

Dobivena suspenzija reduciranog grafenova oksida filtrirana je kroz Buchenrov lijevak kako bismo dobili film. Tako osušeni grafen korišten je u pripremi elektroda te za mjerenje električne provodnosti.



Slika 3.7. Reducirani GO

3.4. APARATURA ZA PROVOĐENJE ELEKTROKEMIJSKIH ISPITIVANJA

Osnovni dijelovi aparature su:

- Potenciostat: EG&G Princeton Applied Research, model 263A (Slika 3.8.)
- Detektor frekvencija: EG&G Princeton Applied Research, model 1025 (Slika 3.8.)
- Program za cikličku voltametriju (EG&G Princeton Applied Research, model 270)
- Osobno računalo
- Elektrokemijska ćelija



Slika 3.8. Potenciostat EG&G Princeton Applied Research, model 263A

Sva mjerenja su provedena u troelektrodnom sustavu (slika 3.9.) koji se sastojao od:

- a) radne elektrode - disk elektroda staklastog ugljika ($A = 0,07 \text{ cm}^2$), modificirana slojem rGO
- b) protuelektrode - Pt-lim površine, $A=1 \text{ cm}^2$
- c) referentne elektrode - zasićena kalomel elektroda (ZKE)



Slika 3.9. Troelektrodni sustav

3.5. PRIPREMA ELEKTRODA

Radna (slika 3.10.) elektroda od staklastog ugljika, je prije svakog mjerenja polirana Al_2O_3 prahom ($d = 0,01 \mu\text{m}$) do zrcalnog sjaja kako bi se uklonile površinske nečistoće, isprana redestiliranom vodom te odmašćena u etanolu. Protuelektrodu, Pt-lim, prije mjerenja je također potrebno žariti i isprati u redestiliranoj vodi.



Slika 3.10. Disk elektrode na koje je nanesen uzorak rGO

3.6. ISPITIVANJE ELM i OMW U OTOPINI PUFERA

Elektrokemijska ispitivanja provedena su za otopine ELM i OMW razrijeđenima u određenom puferu. ELM se otopi u 100 mL redestilirane H_2O . Takva otopina tretira se prethodno opisanim postupkom (poglavlje 3.3.2.) . Ispitane otopine priređene su miješanjem 5 mL pufera različitih pH vrijednosti s 5 mL otopine ELM ili OMW. Ispitivanje je provedeno na prethodno ispoliranoj GC disk elektrodi korištenjem metode cikličke voltametrije. Prije svakog mjerenja elektroda je aktivirana sa 20 ciklusa u fosfatnom puferu pH vrijednosti 7 u području potencijala -1 do 1,7 V, uz brzinu promjene potencijala 50 mV/s.

Kombinacijom otopina fosfatnih soli pripremljeni su puferi pH vrijednosti 5, 8, 9 i 10. Dvije otopine fosfatnih pufera dobivene su tako što je 1,1876 g Na_2HPO_4 dodano u 100 mL redestilirane vode (O_1) i 0,9078 g K_2HPO_4 u 100 mL redestilirane vode (O_2). Miješanjem O_1 i O_2 u različitim omjerima dobiveni su puferi pH vrijednosti 5, 7, 8, 10.

Tablica 3.1. Puferi različitih pH vrijednosti

pH	5	8	9	10
V(O_1)/mL	0,25	9,5	9,5	9,5
V(O_2)/mL	9,75	0,5	0,5	0,5



čisti pufer



pH=5



pH=7



pH=8



pH=10

Slika 3.11. Otopina ELM pri različitim pH vrijednostima

Ciklička voltametrija se provodila pod uvjetima:

- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = -0,8 \text{ V}$
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 0,8 \text{ V}$
- brzina promjene potencijala: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

3.7. ISPITIVANJE rGO CIKLIČKOM VOLTAMETRIJOM

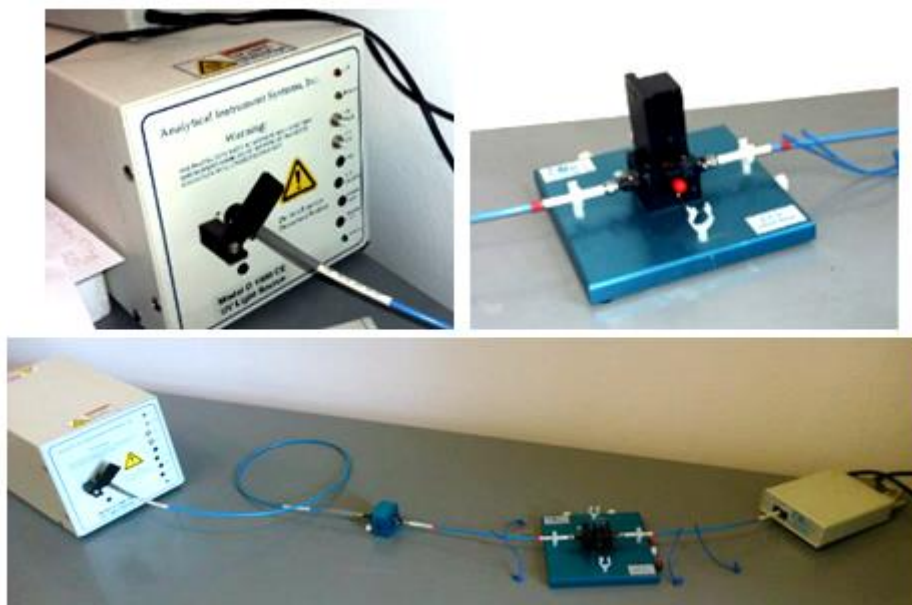
Na prethodno ispoliranu disk elektrodu nanosi se 2, 5 i 10 μl pripremljene suspenzije koja se sastojala od 10 mg grafena otopljenog u 1 mL NMP. Suspenzija je prethodno tretirana ultrazvučnim valovima i ostavljena preko noći. Nakon što je suspenzija nanescena na GC elektrodu potrebno ju je sušiti tijekom 24 h na 60°C u vakuum sušioniku. Tako pripremljen uzorak koristi se za ispitivanje kapacitivnih svojstava metodom cikličke voltametrije.

Ciklička voltametrija se provodila pod uvjetima:

- početni potencijal: $E_{\text{poč}} = -0,8 \text{ V}$ i 0 V
- konačni potencijal: $E_{\text{kon}} = 0,5 \text{ V}$ i $0,8 \text{ V}$
- brzina promjene potencijala: $\nu = 10, 20, 50, 100, 300$ i 500 mV s^{-1}

3.8. ISPITIVANJE PROVEDENO UV-VIS SPEKTROFOTOMETRIJOM

Apsorbancija je mjerena na uređaju Ocean Optics 200 s izvorom zračenja Model D 1000 CEAnalytical Instrument Systems Inc. Pri mjerenju korištena je kvarcna kiveta. Otopine GO, OMW i ELM razrijeđene su redestiliranom vodom ispitane metodom UV-VIS spektrofotometrije. Također je praćena apsorbancija u otopini GO i ELM te otopine GO i OMW prije samog početka redukcije i tijekom procesa redukcije.



Slika 3.12. UV/Vis spektrofotometar

3.9. ISPITIVANJE ELEKTRIČNE PROVODNOSTI UZORAKA GRAFENA

Uzorcima rGO(ELM, pH=7), rGO(ELM, pH=10), rGO(OMW, pH=10) izmjereni su električni otpori pomoću uređaja Keysight 34461A (Slika 3.13.) Sonda uređaja (Slika 3.14.) ravnomjernim pritiskom položena je na uzorak tako da sva četiri vrha sonde ostvaruju jednak kontakt s listićem grafena. Mjerenje je provedeno na sobnoj temperaturi.



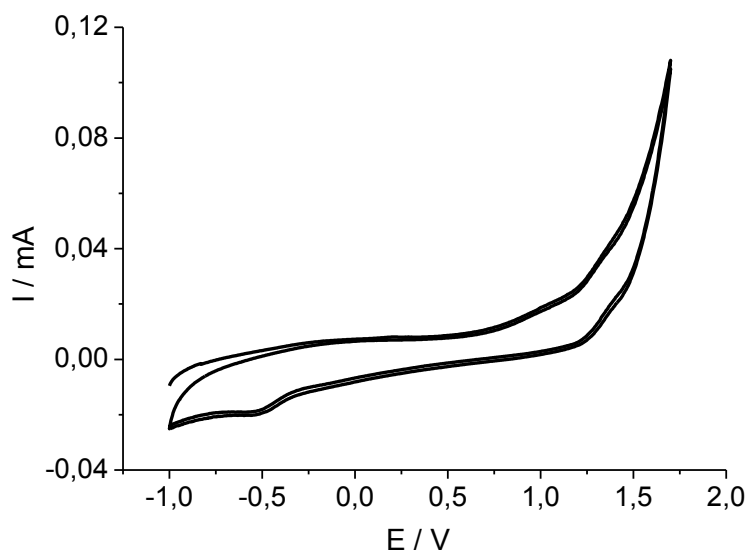
Slika 3.13. Uređaj Keysight 34461A



Slika 3.14. Sonda s četiri vrha za mjerenje električne provodnosti

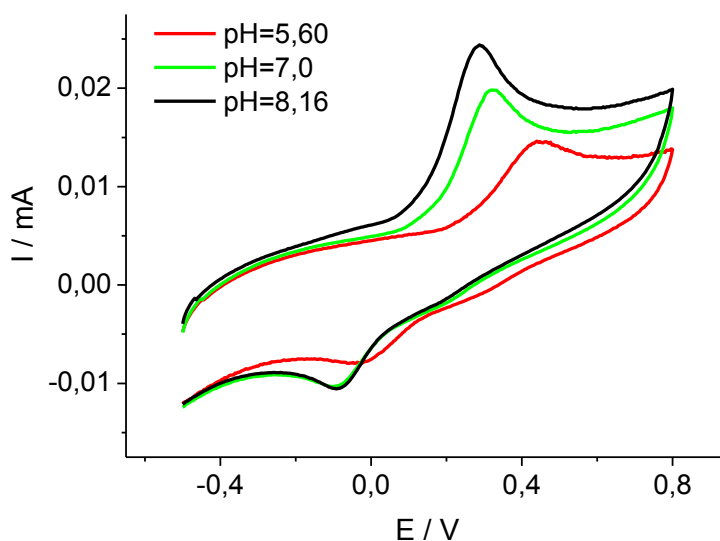
4. REZULTATI

4.1. ISPITIVANJE ELM I OMW OTOPINA METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE



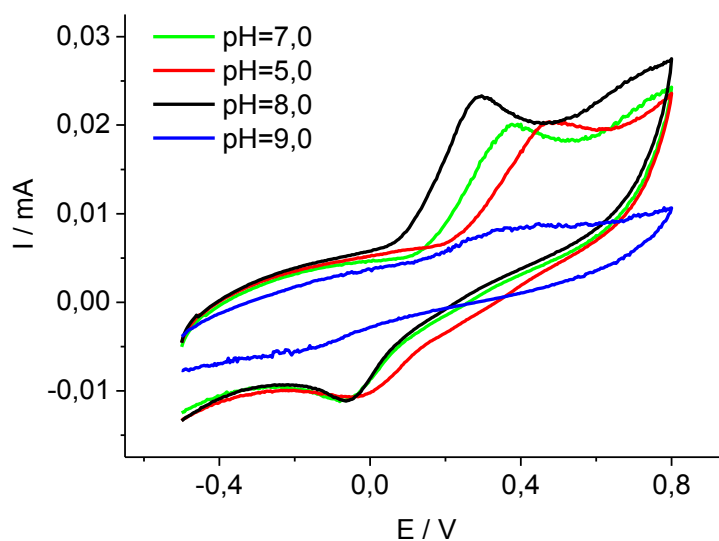
Slika 4.1. Ciklički voltamogram aktivacije GC elektrode tijekom 20 ciklusa u otopini fosfatnog pufera pH 7, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1} .

Prije svakog ispitivanja GC elektrode u otopini ELM ili OMW provedena je aktivacija elektrode u fosfatnom puferu pH vrijednosti 7. Ciklički voltamogram je prikazan na slici 4.1. Mjerenje je provedeno tijekom 20 ciklusa u granicama potencijala $-1,0 \text{ V}$ do $1,6 \text{ V}$ uz brzinu promjene potencijala od 50 mV s^{-1} .



Slika 4.2. Ciklički voltamogrami zabilježeni u otopini ELM u fosfatnim puferima različitih pH vrijednosti zabilježeni kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1} .

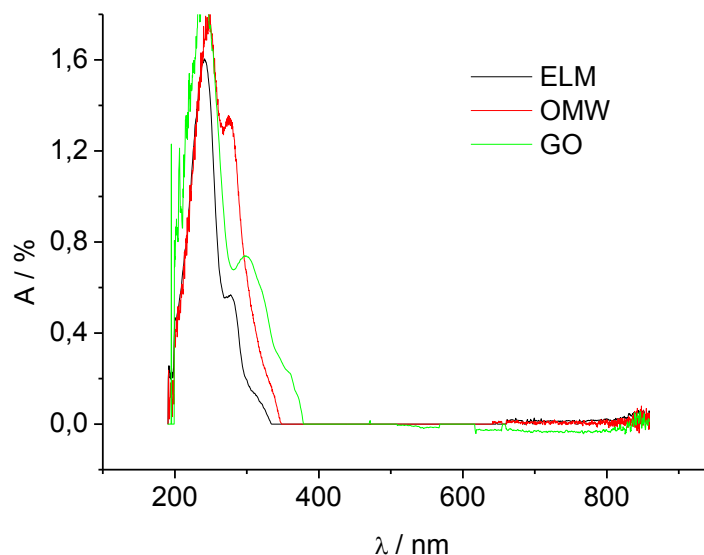
Na slici 4.2. prikazani su ciklički voltamogrami GC elektrode u otopini ELM u fosfatnom puferu pri pH=5,60, pH=7,00 i pH=8,16. Ispitivanja su provedena u području potencijala od -0,5 V do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . Sve tri krivulje u polaznom dijelu pokazuju lagani porast struje. Oko 0,1 V dolazi do naglog porasta struje pri pH 7 i 8,16, dok je porast struje kod pH 5,60 pomaknut prema nešto većim vrijednostima potencijala. Strujni vrh u polazu odgovara oksidaciji fenolnih spojeva. U povratnom dijelu voltamograma dolazi do redukcije oksidiranih fenolnih spojeva. Potencijali katodnih strujnih vrhova za otopinu ELM pri pH 7 i 8,16 preklapaju se i iznose -0,1 V dok se katodni strujni vrh u otopini pH=5,60 nalazi na 0 V i manje je izražen u odnosu na prethodna dva vrha.



Slika 4.3. Ciklički voltamogrami zabilježeni u otopini OMW u fosfatnim puferima različitih pH vrijednosti kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1}

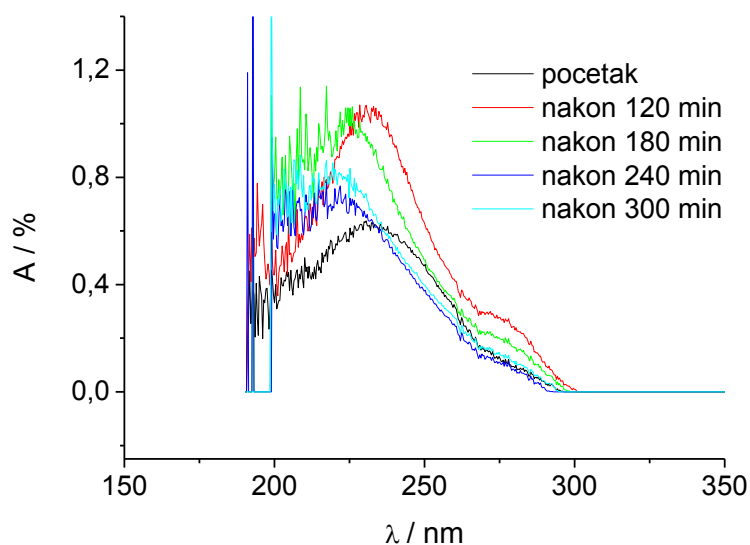
Na slici 4.3. prikazani su ciklički voltamogrami GC elektrode u otopini OMW u fosfatnom puferu (pH= 5, pH=7, pH=8 i pH=9). Ispitivanja su provedena u području potencijala od -0,5 V do 0,8 V pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . Ciklički voltamogrami za OMW pH=5,0, pH=7,0 i pH=8 u polaznom dijelu pokazuju lagani porast struje. Anodni vrh pri pH=8 formira se na 0,3 V, pri pH=7 na 0,375 V, pri pH=5 na 0,475 V. U povratnom se dijelu pojavljuju katodni vrhovi. Svi katodni vrhovi nalaze se na -0,15 V. Ciklički voltamogram zabilježen u otopini OMW pH=9 ima puno manje struje u odnosu na prethodna tri voltamograma, a katodni i anodni vrhovi nisu izraženi. Anodni strujni vrhovi odgovaraju oksidaciji fenolnih spojeva prisutnih u otopini OMW dok katodni strujni vrhovi odgovaraju redukciji produkta formiranog tijekom oksidacije.

4.2. UV/Vis SPEKTROFOTOMETRIJA



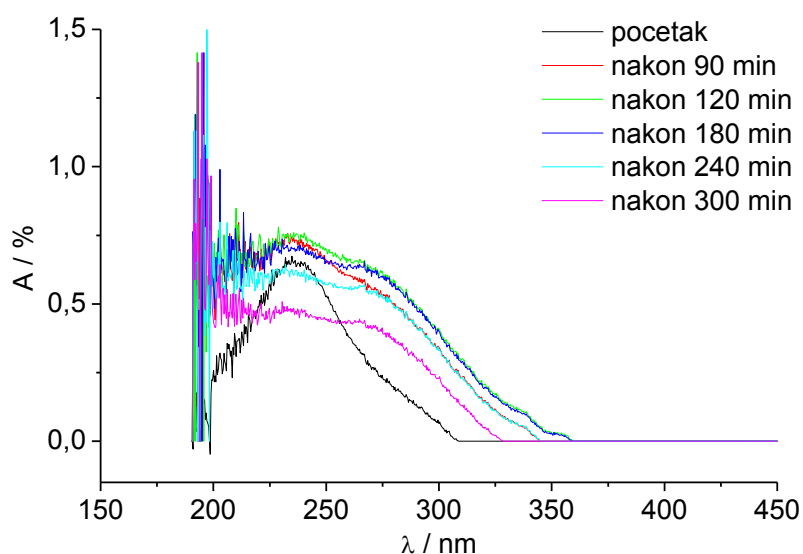
Slika 4.4. UV/Vis spektar otopina ELM, OMW i GO

Slika 4.4. prikazuje UV/Vis spektre za otopine ELM, OMW i GO. Maksimalna apsorbancija za otopinu GO nalazi se na 230 nm. Maksimalna apsorbancija za otopinu OMW istog je intenziteta kao i apsorbancija za GO a nalazi se na 250 nm. Maksimalna apsorbancija za ELM je na 240 nm i nešto je nižeg intenziteta u odnosu na ostala dva vrha. Sve tri otopine osim navedenog maksimuma pokazuju dodatni apsorbancijski maksimum koji se za OMW nalazi na 275 nm i najviše je izražen, drugi apsorbancijski maksimum kod GO nalazi na 300 nm i niži je u odnosu na OMW dok je drugi apsorbancijski maksimum za otopinu ELM najmanje izražen i nalazi se na 275 nm.



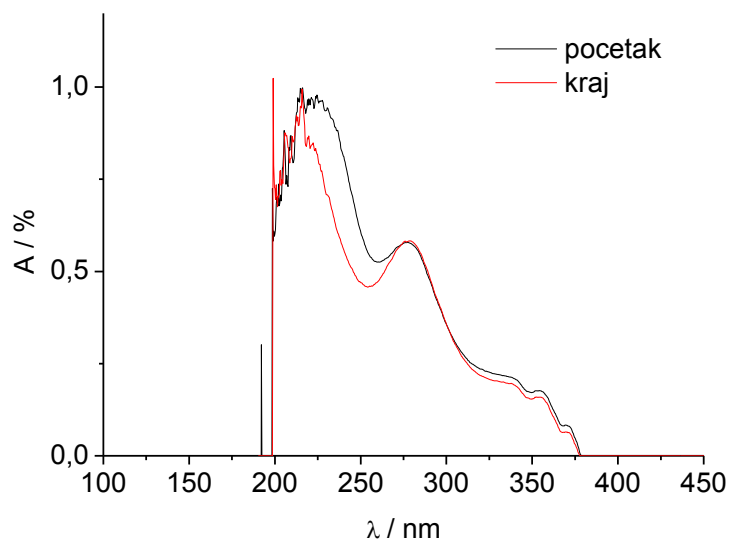
Slika 4.5. UV/Vis spektar dobiven tijekom redukcije grafenovog oksida s ELM pri pH 7

Na slici 4.5. prikazani su UV/Vis spektri zabilježeni tijekom redukcije GO otopinom ELM pri pH vrijednosti 7. Na početku procesa redukcije apsorbancija raste te nakon 120 minuta dostiže maksimalnu vrijednost uz maksimum na 230 nm. Nakon toga apsorbancija konstantno pada, međutim ni nakon 300 minuta ne postiže nižu vrijednost od početnu apsorbancije. Apsorbancijski maksimum se povećanjem stupnja redukcije pomiče prema nižim vrijednostima valnih duljina.



Slika 4.6. UV/Vis spektar dobiven tijekom redukcije grafenovog oksida s ELM pri pH 10

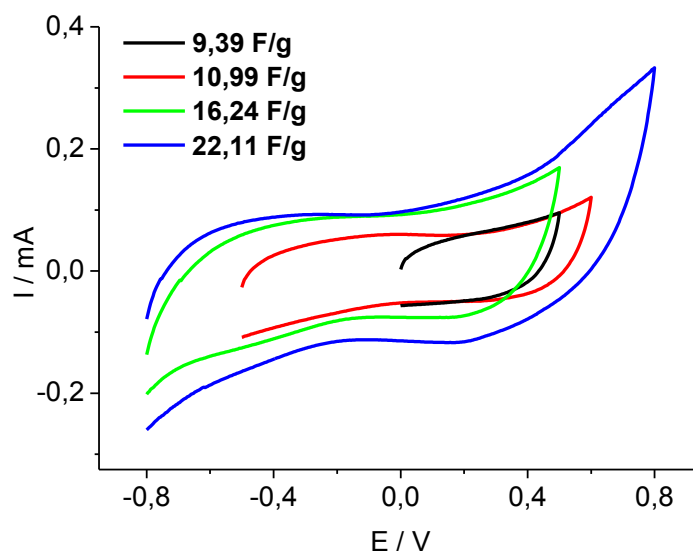
UV/Vis spektrofotometri prikazani na slici 4.6. dobiveni su tijekom redukcije GO otopinom ELM pri pH 10. Krivulja apsorbancije na početku redukcije ima izraženi apsorbancijski maksimum oko 235 nm. Nakon 90 minuta redukcije apsorbancija najprije raste, a nakon 180 minuta počinje padati. Nakon 240 minuta apsorbancija postaje manja u odnosu na početnu vrijednost. Apsorbancijski maksimum se kod svih ispitivanja nalazi na istoj valnoj duljini.



Slika 4.7. UV/Vis spektar dobiven tijekom redukcije grafenovog oksida s OMW pri pH 7

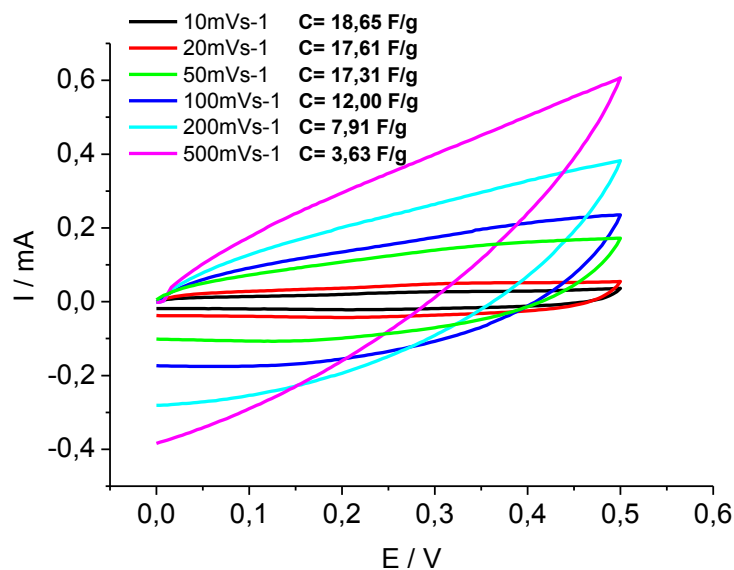
Na slici 4.7. prikazana je ovisnost apsorbancije o valnoj duljini na početku i na kraju redukcije GO s OMW pri pH 7. Maksimum apsorbancije na početku redukcije nalazi se na 225 nm, uz dodatan vrh na 280 nm. Pri kraju redukcije veći apsorbancijski maksimum pomaknut je prema kraćim valnim duljinama i nešto je niži.

4.3. ISPITIVANJE RGO METODOM CIKLIČKE VOLTAMETRIJE



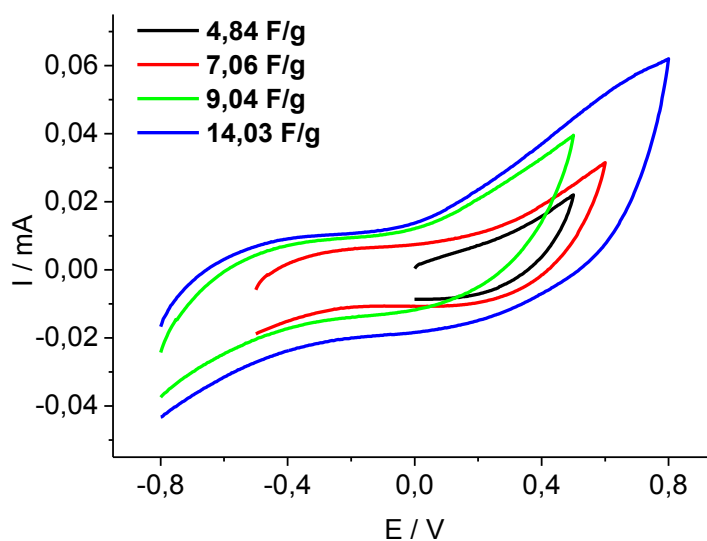
Slika 4.8. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(ELM, pH=10) zabilježen u različitim granicama potencijala u otopini 0,5 mol dm⁻³ Na₂SO₄, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s⁻¹ (m(rGO)= 100,0 μg)

Mjerenja provedena u različitim granicama potencijala pri promjeni brzine od 50 VS⁻¹ za elektrodu rGO(ELM, pH=10) (m= 100,0 μg) prikazani su na slici 4.8. Na voltamogramu čije su granice potencijala od -0,8 do 0,8 V dolazi do naglog porasta struje u polaznom dijelu, zatim slijedi konstantna vrijednost struje u središnjem dijelu voltamograma te ponovni porast anodne struje na potencijalima pozitivnijim od 0,5 V. U povratnom dijelu voltamograma ne dolazi do značajnih promjena iznosa struje do -0,4 V, gdje dolazi do porasta katodne struje. Također, nema izraženih strujnih vrhova. Izgled ostalih krivulja je sličan, s time da je vrijednost struje niža kad je ispitivanje provedeno u užem području potencijala.. Dobiveni su specifični kapaciteti od 9,39 F/g do 22,11 F/g.



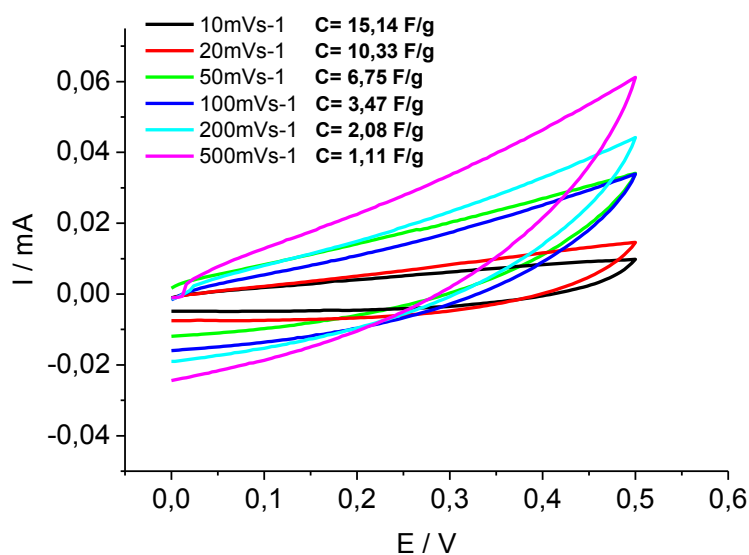
Slika 4.9. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(ELM, pH=10) zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ($m(\text{rGO}) = 100,0 \text{ } \mu\text{g}$)

Provedeno je ispitivanje rGO(ELM, pH=10) elektrode u rasponu potencijala od 0,5 V pri različitim brzinama promjene potencijala (Slika 4.9.). Porast struje proporcionalan je brzini promjene potencijala. Dobiveni specifični kapaciteti najveći su pri 10 mV s^{-1} (18,65 F/g) a najmanji pri najvećoj promjeni brzine (3,63 F/g). Kod većih brzina promjene potencijala struja se kontinuirano mijenja s promjenom potencijala što znači da kod tih brzina dolazi do odstupanja od dobrog kapacitivnog ponašanja.



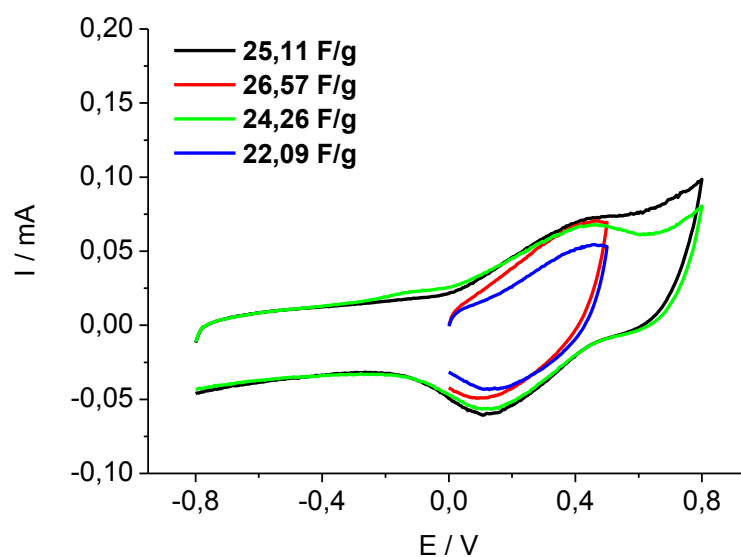
Slika 4.10. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(ELM, pH=7) zabilježeni u različitim granicama potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1} ($m(\text{rGO}) = 25,0 \text{ }\mu\text{g}$)

Na slici 4.10. nalaze se voltamogrami dobiveni za elektrodu rGO(ELM, pH=7) . Mjerenja su provedena u različitim granicama potencijala pri promjeni brzine od 50 mV s^{-1} . Do značajnijih porasta struje dolazi približavanjem graničnim potencijalima za sve prikazane krivulje. To je posebno uočljivo na krivuljama širih granica potencijala. Izračunati specifični kapaciteti ove elektrode iznose od $4,84 \text{ F/g}$ do $14,03 \text{ F/g}$.



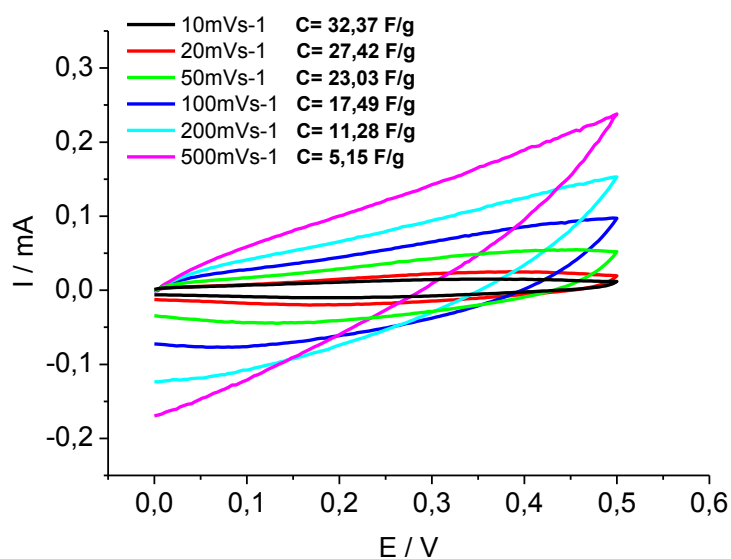
Slika 4.11. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(ELM, pH=7) zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ($m(\text{rGO}) = 25,0 \text{ } \mu\text{g}$)

Na slici 4.11. nalaze se ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(ELM, pH=7) zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala. Na krivuljama zabilježenim pri brzinama promjene potencijala od 10 i 20 mV s^{-1} nema značajnih promjena struje s potencijalom, dok se na ostalim krivuljama može uočiti porast anodne struje tijekom promjene potencijala. Povećanjem brzine promjene potencijala raste dobivena struja, a pada specifični kapacitet, od 15,14 do 1,11 F/g.



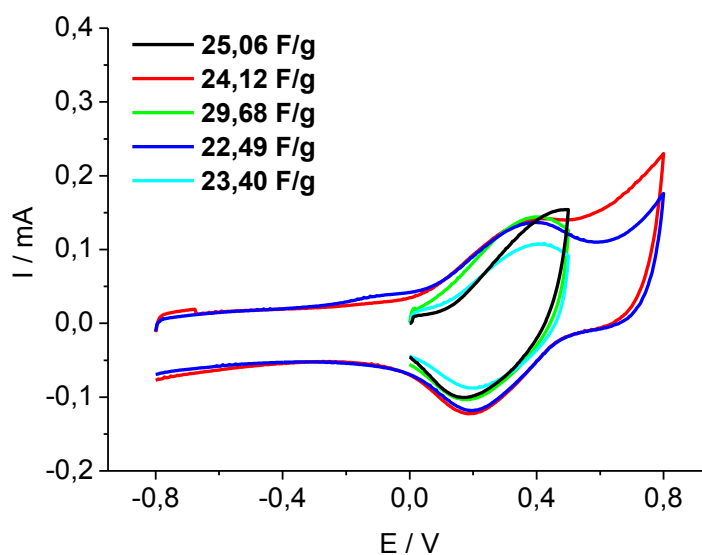
Slika 4.12. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(OMW, pH=10) zabilježeni u različitim granicama potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1} ($m(\text{rGO}) = 25,9 \text{ }\mu\text{g}$)

Priredene su tri rGO(OMW, pH=10) elektrode koje su se razlikovale po masi rGO koji je korišten pri izradi elektrode ($25,9 \text{ }\mu\text{g}$, $51,7 \text{ }\mu\text{g}$ i $103,4 \text{ }\mu\text{g}$). Elektroda rGO(OMW, pH=10) na koju je nanoseno $25,9 \text{ }\mu\text{g}$ rGO ispitana metodom cikličke voltametrije u granicama potencijala od $-0,8 \text{ V}$ do $0,8 \text{ V}$, brzina promjene potencijala iznosila je 50 mV s^{-1} . U polaznom dijelu voltamograma struja ima približno konstantnu vrijednost do 0 V , gdje počinje rasti do graničnog potencijala. Blagi anodni vrh nalazi se na $0,4 \text{ V}$. U povratnom dijelu izražen je katodni vrh na $0,1 \text{ V}$. Dobiveni specifični kapaciteti se kreću u granicama od $22,09 \text{ F/g}$ do $26,57 \text{ F/g}$.



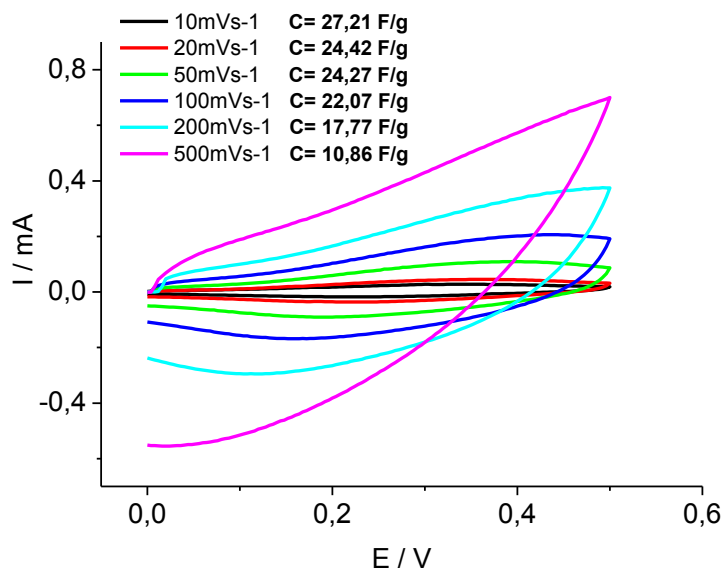
Slika 4.13. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(OMW, pH=10) zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ($m(\text{rGO}) = 25,9 \text{ } \mu\text{g}$)

Na slici 4.13. nalaze se ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(OMW, pH=10) na koju je nanoseno $25,9 \text{ } \mu\text{g}$ rGO zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala. Dobiveni su rezultati za granice potencijala od 0 V do $0,5 \text{ V}$. Krivulje dobivene iznad 100 mV s^{-1} pokazuju kontinuiran porast struje s promjenom potencijala bez karakterističnih strujnih vrhova. Specifični kapaciteti ove elektrode padaju porastom brzine promjene potencijala dok dobivena struja raste. Najveći specifični kapacitet iznosi $32,37 \text{ F/g}$.



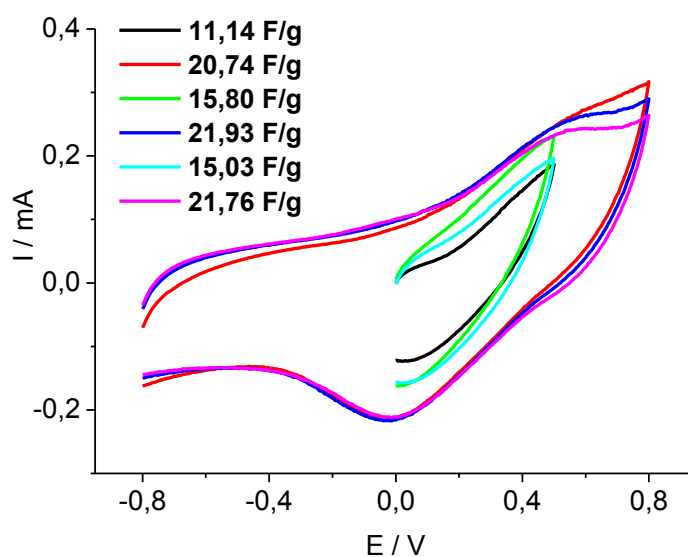
Slika 4.14. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(OMW, pH=10) zabilježeni u različitim granicama potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1} ($m(\text{rGO}) = 51,7 \text{ } \mu\text{g}$)

Ispitivanje elektrode rGO(OMW, pH=10) na koju je nanoseno $51,7 \text{ } \mu\text{g}$ rGO provedeno je cikličkom voltametrijom. Brzina promjene potencijala bila je 50 mV s^{-1} , a granice potencijala od -0,8 do 0,8. U polaznom, kao i u povratnom dijelu voltamograma struja je konstantna u granicama od -0,8 do 0 V. Anodni vrh je formiran na 0,35 V a katodni vrh nalazi se na 0,2 V i uočljiv je na svim krivuljama. Dobiveni su specifični kapaciteti sličnih vrijednosti, a maksimalna vrijednost je iznosila 29,68 F/g.



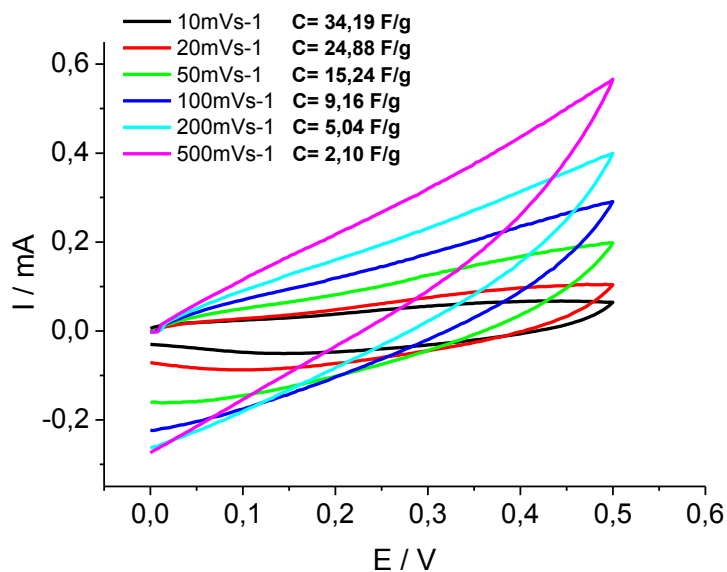
Slika 4.15. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(OMW, pH=10) zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ($m(\text{rGO}) = 51,7 \text{ } \mu\text{g}$)

Grafički prikaz rezultata dobivenih za rGO(OMW, pH=10) elektrodu na koju je nanoseno $51,7 \text{ } \mu\text{g}$ rGO dan je na slici 4.15. Mjerenje je provedeno metodom cikličke voltametrije pri različitim brzinama promjene potencijala, u granicama potencijala od 0 do 0,5 V. Pri malim brzinama promjene potencijala do 200 uočava se kontinuirani porast struje s promjenom potencijala bez karakterističnih strujnih vrhova. Vrijednost struje raste s porastom brzine promjene potencijala, a specifični kapacitet pada pri čemu se postiže maksimalna vrijednost od $27,21 \text{ F/g}$.



Slika 4.16. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(OMW, pH=10) zabilježeni u različitim granicama potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, kod brzine promjene potencijala od 50 mV s^{-1} ($m(\text{rGO}) = 103,4 \text{ }\mu\text{g}$)

Na slici 4.16. prikazani su rezultati ispitivanja rGO(OMW, pH=10) elektrode na koju je nanoseno $103,4 \text{ }\mu\text{g}$ rGO metodom cikličke voltametrije pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} , u različitim granicama potencijala. Dobiveni voltamogrami pokazuju nagli porast anodne struje na potencijalima pozitivnijim od 0 V . Anodni vrh nije izražen, a katodni vrh zabilježen je oko 0 V . Dobiveni su specifični kapaciteti od $11,14 \text{ F/g}$ do $21,98 \text{ F/g}$.



Slika 4.17. Ciklički voltamogrami za elektrodu rGO(OMW, pH=10) zabilježeni pri različitim brzinama promjene potencijala u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. ($m(\text{rGO}) = 103,4 \text{ } \mu\text{g}$)

Prikaz cikličkih voltamograma dobivenih pri različitim brzinama promjene potencijala za elektrodu rGO(OMW, pH=10) na koju je nanoseno $103,4 \text{ } \mu\text{g}$ rGO nalazi se na slici 4.17. Voltamogrami dobiveni iznad 100 mV s^{-1} pokazuju kontinuiran porast struje s promjenom potencijala bez karakterističnog strujnog vrha. Rast struje proporcionalan je brzinama promjene potencijala, a dobiveni specifični kapaciteti padaju porastom brzine promjene. Maksimalni dobiveni specifični kapacitet je $34,19 \text{ F/g}$.

4.4. Određivanje električne provodnosti

Mjerenjem metodom četiri točke dobivene su vrijednosti otpora za tri različita uzorka grafena reducirana ELM i OMW. Također su izmjerene debljine slojeva mjerenih listića grafena.

Električna otpornost računa se po formuli:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (4.4.1)$$

Električna provodnost je recipročna vrijednost električne otpornosti:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (4.4.2)$$

Tablica 4.1. Vrijednosti otpora, debljine sloja i električne provodnosti za rGO(ELM, pH=7), rGO(ELM, pH=10) i rGO(OMW, pH=10) uzorke

Uzorak	R, Ω	d, m	$\kappa, \text{S cm}^{-1}$
rGO(ELM, pH=7)	3050	$6 \cdot 10^{-5}$	1,206
rGO(ELM, pH=10)	1270	$3,3 \cdot 10^{-5}$	5,265
rGO(OMW, pH=10)	247	$5,8 \cdot 10^{-5}$	15,401

U Tablici 4.1. prikazane su izmjerene vrijednosti otpora za tri različita uzorka grafena. Otpor uzorka rGO dobivenog redukcijom u otopini ELM pri vrijednosti pH 7 najveći je, otpor uzorka rGO(ELM, pH=10) je manji. Najmanji otpor i najveću vodljivost, 15,401 S cm⁻¹, posjeduje uzorak rGO dobiven redukcijom grafena u otopini OMW (pH=10).

5. RASPRAVA

Grafen spada u novu generaciju ugljikovih nanomaterijala i osnovna je građevna jedinica svih grafitnih materijala; grafita, ugljikovih nanocijevčica, fullerena. Grafen posjeduje jedinstvena svojstva; odličnu električnu vodljivost i mehaničku čvrstoću, visoku toplinsku vodljivost, nepropusnost plinova, dobru elastičnost i optičku transparentnost, što ga čini vrlo zanimljivim materijalom koji pobuđuje sve više interesa u industrijskim i znanstvenim krugovima. Kako još uvijek nije postignuta industrijska razina proizvodnje visokokvalitetnog grafena važno je pronaći odgovarajući način proizvodnje. Cilj ovog rada bio je dobiti grafen kemijskom redukcijom grafenova oksida ekstraktom lista masline i vegetacijskom vodom masline i ispitati utjecaj pH vrijednosti na redukciju i dobivene produkte. Kako je poznato da se redukcija grafenova oksida najbolje odvija u uvjetima povišenih pH vrijednosti [17], a pH vrijednost polifenolnih spojeva je blago kisela [18] bilo je potrebno pronaći optimalne uvjete redukcije.

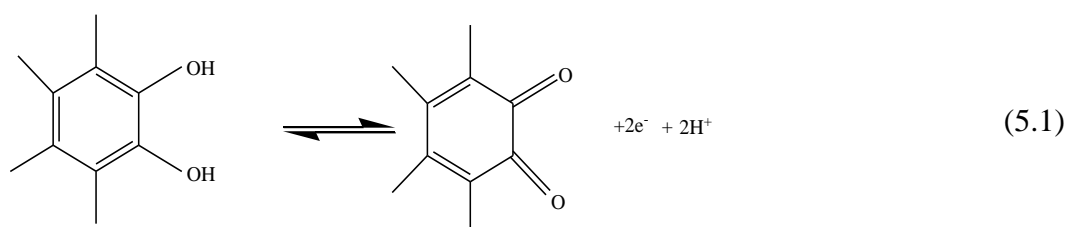
Grafenov oksid u svojoj strukturi sadrži različite kisikove skupine koje je potrebno ukloniti da bi se dobila sp^2 strukturna mreža grafena. U ovom radu korišten je prethodno dobiven GO Hofmannovom metodom iz uzorka prirodnog grafita. Dobiveni GO potrebno je reducirati što je jedan od najvažnijih koraka u cjelokupnom postupku kemijske sinteze grafena. Za tu svrhu postoji velik broj reducensa ali većina njih je vrlo skupa i štetna za okoliš. Stoga se redukcija fenolnim spojevima iz vegetacijske vode masline nameće kao vrlo zanimljiva alternativa.

Fenolni spojevi su velika skupina biološki aktivnih fitokemikalija i imaju veliku antioksidativnu aktivnost. U strukturi sadrže hidroksilnu funkcionalnu skupinu povezanu s aromatskim prstenom poput benzena. Više od 30 različitih polifenolnih spojeva nađeno je u vegetacijskoj vodi masline, a najvažniji su oleuropein i hidroksitirozol.[19] Brojna istraživanja [20,21,22] pokazala su da je stupanj antioksidativne aktivnosti povezan s brojem hidroksilnih skupina. Posebno, *orto*-fenolna supstitucija, kao u hidroksitirozolu, daje visoku antioksidativnu snagu, dok mono-hidroksilna supstitucija, kao u tirozolu, ne pridonosi značajnoj aktivnosti (slika 2.4.).

S ciljem ispitivanja utjecaja pH vrijednosti na redukciju grafenova oksida fenolnim spojevima iz vegetacijske vode masline provedene su tri redukcije; redukcija s OMW pri pH vrijednosti 10 te redukcija s ELM pri pH vrijednosti 7 i 10. Dobiveni reducirani grafenov oksid (rGO) ispitan je metodom cikličke voltametrije i UV/Vis spektrofotometrije. Karakterizacija ELM i OMW otopina provedena je UV/Vis spektrofotometrijom i cikličkom voltametrijom. Također,

provedeno je mjerenje električne vodljivosti dobivenih listova reduciranih grafenovih oksida metodom četiri točke [19].

Prije nego što se pristupilo procesu redukcije otopine ELM i OMW ispitane su metodom cikličke voltametrije i pomoću UV/Vis spektrofotometrije zabilježeni su njihovi spektri. Prije svakog voltametrijskog mjerenja bilo je potrebno aktivirati GC elektrodu. Naime, polifenolni spojevi iz otopine se adsorbiraju na površinu elektrode što otežava višekratno korištenje elektrode. Iz voltametrijskih krivulja mogu se očitati razni parametri uključujući i potencijale na kojima se nalaze anodni i katodni strujni vrhovi. Razlika između potencijala anodnog i katodnog vrha upućuje na reverzibilnost reakcije, kao i omjer struja tih vrhova. Pojava i anodnog i katodnog vrha upućuje na reverzibilnost reakcije, tj. spojevi koji su se u polaznom dijelu voltamograma oksidirali reducirani su u povratnom dijelu. Kako je anodni vrh veći od katodnog (Slika 4.2. i 4.3.) može se zaključiti da se polifenolni spojevi oksidiraju, ali se ne reduciraju u početno stanje. Općenito je antioksidativna aktivnost polifenolnih spojeva obrnuto proporcionalna oksidacijskom potencijalu. Što je niži potencijal to će spoj lakše dati elektron [20,21]. Anodni vrhovi na slikama 4.2. i 4.3. povećanjem pH vrijednosti pomiču se prema nižim potencijalima. Anodni strujni vrh na slici 4.2. može se pripisati oksidaciji kateholnih struktura koje su prisutne kod polifenolnih spojeva prema jednadžbi 5.1.

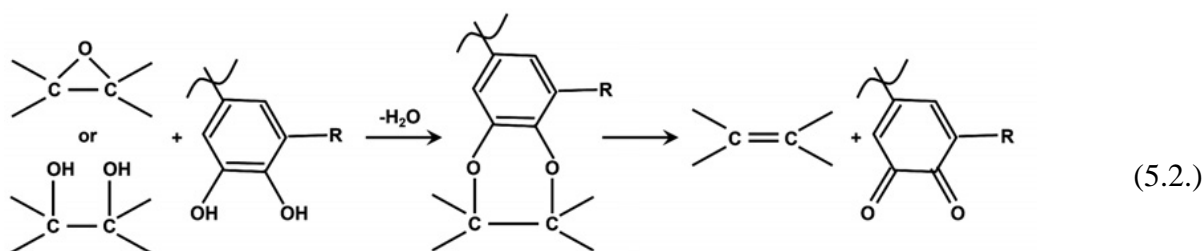


Kako je navedena redoks reakcija ovisna o pH do oksidacije lakše dolazi pri višim pH vrijednostima što se može uočiti pomakom anodnog strujnog vrha prema nižim potencijalima s povećanjem pH. To ujedno znači da bi djelotvornost redukcije GO s polifenolnim spojem trebala biti veća kod većih vrijednosti pH. S druge strane, katodni strujni vrh se ne pomiče, što znači da reakcije redukcije ne ovise o pH što može biti posljedica promjene u strukturi molekule nakon njene oksidacije.

Mjerenjem apsorbancije ELM i OMW otopina pokazano je kako obje otopine imaju sličan sastav, zbog sličnosti u odzivu. Apsorpcijski maksimumi su zabilježeni kod 250 i 240 nm i kod 275 nm. Te valne duljine karakteristične su za aromatske sustave i dokazuju prisutnost

polifenolnih spojeva [4,18]. GO pokazuje sličan odziv kao i ELM i OMW (Slika 4.4.) zbog konjugiranih dvostrukih veza na kojima se nalaze kisikove funkcionalne skupine

Provedene redukcije trajale su po 5 sati, a korišteni su ekstrakt lista masline i vegetacijska voda masline kao reducensi. pH smjese namješten je pomoću otopine amonijaka. Promjena boje otopine iz smeđe u crnu (Slika 3.3.) ukazuje na to da je došlo do redukcije grafenova oksida u grafen. Tijek redukcije praćen je UV/Vis spektrofotometrijom. Također je provedeno zagrijavanje otopine GO pri pH 10 da bi se ispitalo dolazi li do redukcije zbog polifenolnih spojeva u korištenim otopinama ili je redukcija moguća i u njihovoj odsutnosti pri zadanim uvjetima eksperimenta. Pokazano je da se u odsutnost polifenolnih spojeva ne postiže značajna redukcija GO. Točni mehanizmi redukcije nisu poznati, ali se može pretpostaviti da se redukcija polifenolnim spojevima odvija prema slijedećem mehanizmu [23]:



UV/Vis spektri dobiveni tijekom redukcije GO prikazani su na slikama 4.5., 4.6. i 4.7. Njima se može pratiti koncentracija GO. Iako bi trebalo doći do smanjenja apsorpcije tijekom redukcije, zbog smanjenja koncentracije GO, to se ne događa. Umjesto toga najprije dolazi do porasta apsorpcije pa tek nakon nekog vremena do postupnog smanjenja apsorpcije. Moguće je da uz apsorpciju dolazi i do refleksije zračenja na novonastalim česticama rGO pa ukupna apsorpcija raste. Do postupnog pada apsorpcije dolazi zbog aglomeracije hidrofobnih čestica rGO, njihovog taloženja te smanjenja koncentracije GO. Apsorpcijski maksimumi na oko 240 nm odgovaraju $\pi-\pi^*$ prijelazima aromatskih C-C veza u grafenovu oksidu dok se maksimum na oko 275-300 nm pripisuje prijelazima unutar kisikovih funkcionalnih skupina. Iako u literaturi stoji da se prvi vrh tijekom redukcije pomiče prema većim valnim duljinama jer rGO ima nižu energiju $\pi-\pi^*$ prijelaza, ovdje to ponašanje nije zabilježeno, vjerojatno zbog smanjenja topljivosti reduciranog oblika i njegovog izdvajanja iz otopine.

Kapacitivno ponašanje dobivenih uzoraka ispitano je cikličkom voltametrijom. Za elektrodu rGO(ELM, pH=10) u širokom rasponu potencijala dobivene su konstantne struje čime je

pokazano dobro kapacitivno ponašanje (Slika 4.8. i 4.9.). Do odstupanja od dobrog kapacitivnog ponašanja dolazi pri većim brzinama promjene potencijala. Kapacitivna svojstva uzorka rGO(OMW, pH=10) su također zadovoljavajuća. Kod većih brzina promjene potencijala dolazi do odstupanja. Na slikama 4.12. - 4.17. vidi se konstantna vrijednost strujnog odziva uz formiranje katodnih i anodnih vrhova. Anodni i katodni vrhovi najvjerojatnije su posljedica zaostalih polifenolnih spojeva u grafenu. Prisustvo vrhova dovodi do odstupanja od idealnog kapacitivnog ponašanja. Uzorak rGO(ELM, pH=7) (Slika 4.10. i 4.11.) pokazuje lošija kapacitivna svojstva, dolazi do porasta struje na potencijalima pozitivnijim od 0,2 V. Razlog porasta struje može se objasniti redoks reakcijom kisikovih funkcionalnih skupina [24]. Time do izražaja dolazi manji stupanj redukcije ovog uzorka.

Iz dobivenih cikličkih voltamograma moguće je izračunati vrijednosti specifičnog kapaciteta ako je poznata masa grafena. Integriranjem krivulja cikličkih voltamograma dobije se površina ispod krivulje, koja predstavlja umnožak struje i potencijala. Iz te površine moguće je odrediti specifični kapacitet jednadžbama:

$$C = \frac{I \cdot E}{2\nu\Delta E}, \quad (5.3)$$

$$C_s = \frac{I \cdot E}{2\nu m \Delta E}, \quad (5.4)$$

gdje je C kapacitet (F), ν brzina promjene potencijala ($V s^{-1}$), ΔE razlika granica potencijala (V) u kojoj je polariziran materijal, m je masa taloženog materijala i C_s specifični kapacitet ($F g^{-1}$).

Tablica 5.1. Ovisnost specifičnih kapaciteta o pH vrijednosti kod redukcije za uzorke rGO(ELM, pH=10) i rGO(ELM, pH=7)

pH	10	7
$C_s / F g^{-1}$	22,11	14,03

Tablica 5.2. Ovisnost specifičnih kapaciteta uzoraka o vrsti redukcijskog sredstva (ELM i OMW)

uzorak	rGO(ELM, pH=10)	rGO(OMW, pH=10)
$C_s / F g^{-1}$	22,11	21,93

Tablica 5.3. Ovisnost specifičnih kapaciteta o debljini sloja na elektrodi za uzorak rGO(OMW, pH=10)

$m / \mu g$	103,4	51,7	25,9
$C_s / F g^{-1}$	21,93	24,12	25,11

Veći specifični kapacitet uzorka dobivenog redukcijom pri višem pH potvrđuje prethodne zaključke o ovisnosti pH i stupnja reduciranosti grafenova oksida (Tablica 5.1.) Usporedbom specifičnih kapaciteta iz Tablice 5.2. za uzorke reducirane pri pH vrijednosti 10, različitim reducensima, može se zaključiti da je stupanj redukcije dobivenih uzoraka vrlo sličan. Iz Tablice 5.3. vidi se kako povećanjem mase, tj. debljine sloja na elektrodi opada vrijednost specifičnog kapaciteta.

Također, ispitane su elektrode pri različitim brzinama promjene potencijala (Slike 4.9., 4.11., 4.13., 4.15., 4.17.). Kod svih elektroda dolazi do pada vrijednosti specifičnog kapaciteta s porastom brzine promjene potencijala jer se pri manjim brzinama uspije iskoristiti veći dio aktivnog materijala. Za bolju primjenu u superkondenzatorima materijal treba imati manji pad kapaciteta s povećanjem brzine promjene potencijala. Ta karakteristika najviše je izražena kod uzorka rGO(OMW, pH=10).

Kako bi se utvrdila uspješnost procesa redukcije provedeno je mjerenje električne provodnosti rGO uzoraka metodom četiri točke. Iz Tablice 4.1. mogu se očitati vrijednosti otpora i električne provodnosti za tri dobivena uzorka. Najmanji otpor i najveću vodljivost posjeduje uzorak rGO(OMW, pH=10), a najmanju rGO(ELM, pH=7). Ovaj rezultat pokazuje kako je najbolje reduciran uzorak rGO u otopini pH=10 korištenjem OMW kao reducensa. Najslabije

reduciran uzorak je onaj dobiven redukcijom u $\text{pH}=7$ korištenjem ELM kao reducensa. Vodljivost uzorka koji je izoliran nakon provođenja procesa bez upotrebe polifenolnih spojeva nije bilo moguće izmjeriti jer je otpor materijala bio prevelik što je još jedan dokaz da polifenoli reduciraju GO.

6. ZAKLJUČAK

- Uspješno je provedena redukcija GO u rGO korištenjem otopina OMW i ELM što je potvrđeno UV/Vis spektrofotometrijom, mjerenjem električne provodnosti i ispitivanjem kapacitivnih svojstava priređenih uzoraka
- Tijek redukcije praćen je UV/Vis spektrofotometrijom pri čemu je dokazano da dolazi do formiranja rGO u otopini
- Najveću električnu provodnost ima uzorak rGO(OMW, pH=10) što dovodi do zaključka da je kod ovog uzorka postignut najveći stupanj redukcije. Najlošija električna provodnost je zabilježena kod rGO(ELM, pH=7) uzorka što navodi na zaključak da je najmanji stupanj redukcije postignut kod ovog uzorka. Stoga se može zaključiti da stupanj redukcije GO s polifenolnim spojevima raste s porastom pH vrijednosti otopine.
- Nakon redukcije u rGO(OMW, pH=10) uzorku su zaostali polifenolni spojevi
- Najveće vrijednosti specifičnih kapaciteta su dobivene za uzorak rGO(OMW, pH=10)
- Porastom mase odnosno debljine sloja rGO smanjuje se vrijednost specifičnog kapaciteta
- Najbolje kapacitivno ponašanje pokazuje rGO(ELM, pH=10) dok najlošija kapacitivna svojstva pokazuje rGO(ELM, pH=7) uzorak

7. SIMBOLI

A - apsorbancija, %

A - površina elektrode, m^2

b - svjetlosni put kroz uzorak, cm

C - kapacitet kondenzatora, F

c - koncentracija, mol dm^{-3}

C_{dl} - kapacitet dvosloja, F

C_s - specifični kapacitet, F g^{-1}

C_{SC} - kapacitet sloja prostornog naboja, F

d – debljina sloja, m

E - potencijal, V

E_{kon} - konačni potencijal, V

$E_{\text{poč}}$ - početni potencijal, V

I - jakost struje, A

I_0 – intenzitet elektromagnetskog zračenja, $\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1}$

m - masa, g

Q - naboj, C

Q_{dl} – naboj dvosloja, C

R – otpor, Ω

T - temperatura, $^{\circ}\text{C}$

t – vrijeme, s

v - brzina promjene potencijala, mV s^{-1}

V – volumen, mL

γ – masena koncentracija, mg mL⁻¹

ε – molarni absorpcijski koeficijent, dm³ mol⁻¹ cm⁻¹

κ - vodljivost, S m⁻¹

λ – valna dolžina, nm

ρ - otpornost, Ω cm

8. LITERATURA

- [1] C. K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint [Chemical Society Reviews](#) 43 (2013) 291-312
- [2] X. Fan, W. Peng, Y. Li, W. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: A green route to graphene preparation, *Advanced Materials* 20 (2008) 4490-4493
- [3] Polyphenols and antioxidants in Olive Oil, 2009 Agbiolab
- [4] M. Andjelković, J. Van Camp, B. De Meulenaer, G. Depaemelaere, C. Socaciu, M. Verloo, R. Verhe, Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups, *Food Chemistry* 98 (2006) 23-31
- [5] S. Pei, H.M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 3210–3228
- [6] A. Martin, A. Escarpa, Graphene: The cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry, *Trends in Analytical Chemistry* 56 (2014) 13–26
- [7] S. Thakur, N. Karak, Green reduction of graphene oxide by aqueous phyto extracts, *ScienceDirect*, *Carbon* 50 (2012) 5331–5339
- [8] S. Park, J. An, R.D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velemaanni, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6592-6594
- [9] D.A.C. Brownson, D. K. Kampouris, C. E. Banks, An overview of graphene in energy production and storage applications, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4873–4885
- [10] L. OH, L. BY, Antioxidant and antimicrobial activities of individual and combined phenolics in *Olea europaea* leaf extract. *Bio Technol.* 101 (2010) 3751–3754.
- [11] T. A. Enache, A. Amine, C. M. A. Brett, A. M. Oliveira-Brett, Virgin olive oil ortho-phenols electroanalytical quantification, *Talanta* 105 (2013) 179-186

- [12] A. Mazziotti, F. Mazziotti, M. Pantusa, L. Sportelli, G. Sindona, Pro-oxidant activity of oleuropein in vitro by electron spin resonance spin-trapping methodology. *J Agric Food Chem* 54 (2007) 7444-7449
- [13] N. Šešelj, Priprava i karakterizacija kompozita MnO₂/ugljikove nanocijevi za primjenu u superkondenzatorima, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2013, 24-29
- [14] Korištenje interneta: <http://www.biochrom.co.uk/content/1/55/uv-vis-spectrophotometry.html> (pristup: kolovoz, 2016.)
- [15] A.J.M. Horvat, K. Margeta, Instrumentalna analiza, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2009), 11
- [16] Korištenje interneta: <https://public.magnet.fsu.edu/graf/Anna/1D%20metals/ch6.pdf> (pristup: rujan, 2016.)
- [17] S. Stankovich,, D. A. Dikin, R. D. Piner,, K. A. Kohlhaas ,A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu,S. Binh, T. Nguyen, R. S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558–1565
- [18] K. Janžić, Optimalni parametri uklanjanja fenolnih spojeva iz otpadne vegetacijske vode maslina metodom elektrokoagulacije, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015.
- [19] T.A. Enache, A.M. Oliveira-Brett, Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 655 (2011) 9–16
- [20] S. Chevion, M. Chevion, P. Boon Chock,G.R. Beecher, Antioxidant capacity of edible plants: Extraction protocol and direct evaluation by cyclic voltammetry. *Journal of Medicinal Food* 2 (1999) 1–10.
- [21] P.A. Kilmartin, Z. Honglei, A.L. Waterhouse, A cyclic voltammetry method suitable for characterizing antioxidant properties of wine and wine phenolics, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (2001) 1957–1965
- [22] J. Piljac-Žegarac, L. Valek, S. Martinez, A. Belščak, Fluctuations in the phenolic content and antioxidant capacity of dark fruit juices in refrigerated storage, *Food Chemistry* 113 (2009) 394–400

- [23] O. Akhavan, M. Kalaei, Z.S. Alavi, S.M.A. Ghiasi, A. Esfandiar, Increasing the antioxidant activity of green tea polyphenols in the presence of iron for the reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 315-325
- [24] F. Béguin, E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, CRC Press, Boca Raton 2010, 38-47

ŽIVOTOPIS

Gabrijela Radić rođena je 17. ožujka 1994. godine u Virovitici. Osnovnu je školu završila u Gradini 2008. godine. Iste godine upisuje Gimnaziju Petra Preradovića u Virovitici, prirodoslovno-matematički smjer. 2012. godine je maturirala i upisala preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Sudjelovala je na Festivalu znanosti 2016. godine. Dobitnica je Rektorove nagrade 2016. godine. Stručnu praksu odradila je u Končar – Institutu za elektrotehniku d.d. u lipnju 2016. godine.